

375. O. Allendorff: Zur Kenntniß der Phtalaldehydsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juli von Herrn C. Liebermann.)

Die Opiansäure ist mit Bezug auf ihre Natur als *o*-Aldehydocarbonsäure in den letzten Jahren im Laboratorium des Herrn Professor Liebermann von diesem selbst und seinen Schülern eingehend untersucht worden. Zuletzt hat noch Hr. A. Bistrzycki sich unter anderem mit der Einwirkung von Hydrazinen auf Opiansäure beschäftigt. Auf Veranlassung des Letzteren habe ich die in Folgendem beschriebenen Versuche mit der einfachsten *o*-Aldehydocarbonsäure, der von Racine¹⁾ in Gräbe's Laboratorium entdeckten Phtalaldehydsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ CHO \end{matrix}$, angestellt. Zunächst habe ich mich mit der Einwirkung des Hydroxylamins auf Phtalaldehydsäure beschäftigt. Bezuglich dieser Reaction gehen nämlich die Beobachtungen Racine's²⁾ an der Phtalaldehydsäure und Liebermann's³⁾ an der Opiansäure auseinander. Liebermann gelangt von der Opiansäure aus beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Hydroxylamin zum Hemipinimid, $(CH_3O)_2C_6H_2 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH$, bei der Einwirkung bei Zimmer-temperatur aber zum Opianoximsäureanhydrid, $(CH_3O)_2C_6H_2 \begin{array}{c} CO-O \\ | \\ CH=N \end{array}$,

einer namentlich auch deshalb sehr interessanten Verbindung, weil sie beim Erwärmen unter heftiger Selbstreaction in das isomere Hemipinimid sich umlagert. Racine erhielt dagegen, indem er wässrige Lösungen von Phtalaldehydsäure und Hydroxylamin zusammenbrachte, die Benzaldoximorthocarbonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ CH=N-OH \end{matrix}$, welche noch ein Moleköl Wasser mehr enthält, als das dem Hemipinimid entsprechende Phtalimid, und von welcher aus er durch Erhitzen zum Phtalimid gelangte. Es fehlten demnach in der Hemipinreihe die Oximsäure, ebenso wie in der Phtalyreihe die Form des Oximsäure-anhydrids. Diese Lücke versuchte ich auszufüllen. Dies ist mir nun thatsächlich in der Phtalyreihe gelungen. Der Unterschied zwischen Liebermann's und Racine's Verfahren besteht in der Anwendung des Alkohols bei Liebermann's gegenüber der des Wassers bei Racine's Versuchen. Von dem Gedanken ausgehend, dass der Alkohol möglicherweise Wasser entziehend gewirkt habe, behandelte ich nun Phtalaldehydsäure, ganz entsprechend der Vorschrift Lieber-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 78.²⁾ a. a. O. S. 81.³⁾ Diese Berichte XIX, 2275 und 2923.

mann's für das Opianoximsäureanhydrid, mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung. Zu dem Zwecke löste ich 4 g Phtalaldehydsäure in 12 g 80 procentigem Alkohol und setzte unter öfterem Umschütteln 2.2 g salzaures Hydroxylamin hinzu. Es schieden sich sofort weisse Krystalle ab, die zur Analyse aus 50° warmem Benzol umkristallisiert wurden.

	Gefunden	Berechnet
	I.	II.
C	65.89	—
H	3.83	—
N	—	9.54
		für C ₈ H ₅ NO ₂
		65.31 pCt.
		3.40 »
		9.52 »

Während in Racine's Versuchen nur ein Molekül, sind hier, wie bei Liebermann, zwei Moleküle Wasser ausgetreten. Offenbar ist diese Verbindung das bisher unbekannte, dem Opianoximsäure-anhydrid analog zu constituirende Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrid,

$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}=\text{N} \end{array}$. Die Verbindung ist keine Säure, denn sie löst sich nicht sogleich und später nur unter Zersetzung in kalter Sodalösung, auch spaltet sie nicht, wie ein direchter Versuch ergab, entgegen der Säure Racine's, bei 100° Wasser ab. Beim Schmelzen verhält sich die Substanz genau und ebenso charakteristisch, wie es Liebermann für das Opianoximsäureanhydrid angibt. Erhitzt man nämlich die Substanz schnell auf 120°, indem man eine im Reagensglas befindliche Probe in ein auf 120° erhitztes Oelbad taucht, so lagert sie sich bei dieser Temperatur mit solcher Heftigkeit in das isomere Phalimid um, dass sie ins Sieden gerath. Bei nur 0.15 g Substanz und der Oelbadtemperatur von 120° schnellt das in die Substanz eingesenkte Thermometer plötzlich bis auf 215° in die Höhe. Bei vorsichtigem Erhitzen der Substanz im Capillarrohr erweist sich der Vorgang noch etwas complicirter. Die Substanz schmilzt dann nämlich bei 187°, wird aber darauf wieder fest und schmilzt nun abermals erst bei 225 bis 228°, dem Schmelzpunkte des Phalimids¹⁾. Diese eigenthümlichen Verhältnisse beim Erhitzen der Substanz können in folgender Weise erklärt werden. Das zuerst gebildete Benzaldoximorthocarbonsäure-anhydrid, $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}=\text{N} \end{array}$, geht bei 120° in eine isomere Verbindung vom

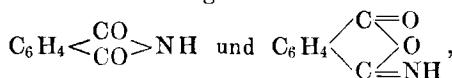
Schmelzpunkt 187° über. Allein auch diese Verbindung ist nicht beständig, sondern verwandelt sich bei erhöhter Temperatur in das gewöhnliche Phalimid vom Schmelzpunkt 225 bis 227°. Das Zwischenproduct zwischen dem Oximanhydrid und dem Phalimid,

¹⁾ Nach Michael (226 bis 227°), Biedermann gibt 228 bis 229°, Cohn dagegen 239° an.

welches bei 187° schmolz, suchte ich zu fassen, indem ich fein gepulvertes Oximanhydrid in kleinsten Mengen in eine im Oelbad auf 145° erhitzte Schale brachte. Berührten die Theilchen die Glaswand, so schmolzen sie langsam und erstarrten. Den erhaltenen Körper kochte ich mit Benzol aus und krystallisierte ihn aus wässrigem Aceton um. Die Analyse ergab die einem Isomeren des Phtalimids zukommenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₅ NO ₂
C	65.29	65.31 pCt.
H	3.58	3.40 »

Vom Oximsäureanhydrid unterscheidet sich das Isomere durch seine fast vollkommene Unlöslichkeit in Benzol, vom Phtalimid durch seine leichtere Löslichkeit in kalter Sodalösung. Da bekanntlich für das Phtalimid zwei Formeln möglich sind:



so ist die Substanz vielleicht das zweite Phtalimid. Es steht aber auch nichts im Wege, vielmehr spricht ihre leichte Löslichkeit in Sodalösung dafür, sie als Orthocyanbenzoösäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{N} \equiv \text{N}$, aufzufassen.

Uebrigens ist ein mit dem obigen (vom Schmelzpunkt 187°) anscheinend identisches Isomeres des Phtalimids von nahezu dem gleichen Schmelzpunkt (von 192°) bereits früher einmal von Kuhara¹⁾ aus Phtalylchlorid und wässrigem Ammoniak dargestellt worden; jedoch konnte er es später nicht wieder erhalten. Als ich den Versuch Kuhara's wiederholte, erhielt ich nun in der That jedesmal dessen Verbindung, wenn ich das Chlorid mit überschüssigem, 10 procentigem Ammoniak unter Kühlung kurze Zeit schüttelte und die filtrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzte. Der so dargestellte Körper besass alle Eigenschaften des oben beschriebenen isomeren Phtalimids (auch dessen Schmelzpunkt 187°), sowie nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Aceton die gleiche Zusammensetzung:

	Gefunden		Ber. für C ₈ H ₅ NO ₂
	I.	II.	
C	65.29	—	65.31 pCt.
H	3.80	—	3.40 »
N	—	9.56	9.52 »

Den weiteren Erfahrungen Liebermann's bezüglich der Einwirkung alkoholischer Lösungen von Opiansäure und Hydroxylamin in der Wärme gleichfalls entsprechend verhält sich auch die Phtalaldehydsäure. Kocht man nämlich die alkobolische Lösung von Phtalaldehyd-

¹⁾ Am. Chem. Journ. III, 26.

säure und Hydroxylamin längere Zeit am Rückflusskühler, so entsteht direct Phtalimid vom Schmelzpunkt 225—227°. In der Hoffnung, mit derselben Leichtigkeit wie die fehlende Verbindung in der Phtarylreihe auch die in der Opianylreihe fehlende Oximsäure zu erhalten, habe ich nun die Modification Racine's, kalte, wässerige Lösungen von Phtalaldehydsäure und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken zu lassen, auf Opiansäure zur Anwendung gebracht. Der nach drei Tagen ausgeschiedene, flockige Niederschlag wurde aus 50° warmem Benzol mit Ligroin gefällt, zeigte aber wie die Eigenschaften, so auch die Zusammensetzung des Opianoximsäure-anhydrids:

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₉ NO ₄
C	57.89	57.97 pCt.
H	4.53	4.34 »

Die erwartete Opianoximsäure war also hier nicht entstanden.

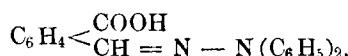
An die Arbeit¹⁾ des Hrn. A. Bistrzycki über Opiansäure-hydrazone anschliessend, habe ich ferner die Einwirkung von symmetrischen und asymmetrischen Hydrazinen auf Phtalaldehydsäure untersucht.

Diphenylhydrazonphtalaldehydsäure, C₂₀H₁₆N₂O₂.

Versetzt man die wässrige Lösung von einem Molekül Phtalaldehydsäure und einem Molekül krystallisierten Natriumacetats mit einer heissen, concentrirten, wässrigen Lösung von *as*-Diphenylhydrazin-chlorhydrat, der man eine Spur Salzsäure hinzugefügt hat, und kocht kurze Zeit, so fällt bald ein grüner, harziger Niederschlag aus. Löst man diesen in einer geringen Menge siedenden Eisessigs und lässt erkalten, so scheiden sich gelbe Krystalle ab. Sie ergaben, zur Analyse aus Benzol umkristallirt:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂
	I.	II.	
C	75.65	—	75.95 pCt.
H	5.25	—	5.06 »
N	—	8.81	8.86 »

Die neue Verbindung ist also unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden. Da sie in verdünnter, kalter Sodalösung löslich ist, ausserdem Salze bildet, so kann der Wasseraustritt nur zwischen der Aldehydgruppe und dem Hydrazin erfolgt sein. Es kommt der Verbindung also die Formel zu:



¹⁾ Diese Berichte XXI, 2518.

Aus Eisessig krystallisiert die Säure in glänzenden, gelben, abgestumpften Prismen, die bei 187° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform und heissem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Das Calciumsalz erhält man durch Zusatz von Calciumchlorid zur ammoniakalischen Säurelösung als gelben Niederschlag. Das bei 130° getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

Gefunden	Ber. für $(C_{20}H_{15}N_2O_2)_2Ca$
Ca 5.64	5.98 pCt.

Den Aethylester der Diphenylhydrazonephthalaldehydsäure hoffte ich dadurch zu erhalten, dass ich Phtalaldehydsäureäthylester und Diphenylhydrazonechlorhydrat auf einander einwirken liess. Aber weder die in der Wärme noch die in der Kälte sich abscheidenden Krystalle stellten den gesuchten Ester vor. Vielmehr entstand die Säure selbst, indem bei der Reaction aus dem Ester Alkohol abgespalten wurde.

Phtalidylhydrazobenzol, $C_{20}H_{16}N_2O_2$.

Giesst man heisse, concentrirte, alkoholische Lösungen von einem Molekül Hydrazobenzol und einem Molekül Phtalaldehydsäure zusammen, so scheiden sich weisse Krystalle ab. Sie wurden zur Analyse aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$
	I.	II.	
C	75.81	—	75.95 pCt.
H	5.28	—	5.06 »
N	—	8.85	8.86 »

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln; im Capillarrohr röthet sie sich bei 150° und schmilzt bei 202—203°. Sie ist leicht löslich in heissem Benzol, Toluol, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroin. Auch hier ist das Condensationsproduct unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden. Die nächst-

liegende Formel: $C_6H_4\begin{array}{c} COOH \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ N \cdot C_6H_5 \end{array} N \cdot C_6H_5$ kann der Substanz nicht zu-

kommen, da eine Verbindung von dieser Formel in Alkalien löslich sein sollte, die obige Verbindung aber unlöslich ist. Ebensowenig kann sie die Formel $C_6H_4\begin{array}{c} CHO \\ \diagdown \\ CON \cdot C_6H_5 \end{array} NH \cdot C_6H_5$ besitzen, da dann die Aldehydgruppe gegen Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagiren sollte. Doch war auch hier, wie beim Opianylhydrazobenzol Bistrzycki's eine derartige Einwirkung nicht bemerkbar. Vielmehr wird beim Kochen der alkoholischen Lösung des Phtalidyl-

hydrazobenzols mit Phenylhydrazin jene Verbindung unter Abspaltung von Hydrazobenzol zersetzt.

Dass endlich auch in diesem Falle das Hydrazobenzol durch die Einwirkung der Säure nicht etwa in Benzidin übergeführt wird, beweist das unten beschriebene Product aus Benzidin und Phtalaldehydsäure, welches sich vom Phtalidylhydrazobenzol durchaus unterscheidet.

Man ist daher wohl berechtigt, das Phtalidylhydrazobenzol analog dem Opianylhydrazobenzol als Derivat der desmotropen Form der

Phtalaldehydsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}\text{O}$, aufzufassen und ihm die Formel

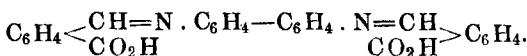
beizulegen: $\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Benzidylphtalaldehydsäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$.

Wässrige Lösungen von Phtalaldehydsäure (2 Mol.) und Benzidin (1 Mol.) werden kurze Zeit mit einander gekocht. Der sich sofort abscheidende, weisse, pulvrig Niederschlag wurde zur Reinigung, da er sich nicht gut umkrystallisiren liess, mit absolutem Alkohol ausgekocht und direct analysirt:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$
	I.	II.	
C	74.76	—	75.00 pCt.
H	4.68	—	4.46 »
N	—	6.23	6.25 »

Die Benzidylphtalaldehydsäure zersetzt sich bei 290° . In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie unlöslich; sie löst sich dagegen in heissem Nitrobenzol, in kalter Sodalösung und in verdünnten Aetzalkalien¹⁾. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die bald braunrot wird. Die Verbindung ist unter Austritt zweier Moleküle Wasser entstanden und besitzt (wegen ihrer Löslichkeit in kalter Sodalösung und ihrer leichten Salzbildung) folgende Formel:



Das Calciumsalz entsteht durch Zusatz von Calciumchlorid zur heissen, ammoniakalischen Säurelösung. Kocht man das Salz mit Wasser, so wird Benzidin abgespalten.

¹⁾ Auch die Benzidylpiansäure löst sich, entgegen meiner früheren Angabe, schon in der Kälte in verdünnten, wässrigen Lösungen der Alkalien oder Alkalicarbonate, allerdings nur langsam. Beschleunigt wird die Auflösung durch Zusatz von etwas Alkohol.

Bistrzycki.

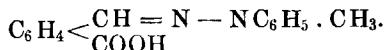
Um zu sehen, wie sich andere secundäre Hydrazine gegen Phtalaldehydsäure verhalten, wurde das *as*-Methylphenylhydrazin mit derselben in Reaction gebracht.

Methylphenylhydrazonphtalaldehydsäure, C₁₅H₁₄N₂O₂.

Kocht man die concentrirten, heissen, alkoholischen Lösungen gleich vieler Moleküle Phtalaldehydsäure und Methylphenylhydrazin kurze Zeit, so scheiden sich nach dem Erkalten hellgelbe Krystalle ab. Die aus absolutem Alkohol umkristallisierte Substanz wurde zur Analyse in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt:

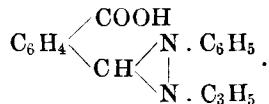
	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂
C	70.79	70.87 pCt.
H	5.66	5.51 »

Die Verbindung schmilzt bei 167°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und verdünntem Alkohol, leicht löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Aether und Aceton. Der Körper ist durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden, er besitzt Säurecharakter und demnach folgende Formel:



Allylphenylhydrazonphtalaldehydsäure, C₁₇H₁₆N₂O₂.

Während das symmetrische Phenylhydrazin, das Hydrazobenzol, bei seiner Einwirkung auf *o*-Aldehydobenzoësäure ein Condensationsproduct von neutralem Charakter giebt, das sich von der desmotropen Form der Phtalaldehydsäure ableitet, entsteht bei der Reaction zwischen symmetrischem Allylphenylhydrazin¹⁾ und Phtalaldehydsäure unter Austritt eines Moleküls Wasser eine Säure von folgender Constitution:



Mischt man nämlich die heissen, concentrirten Lösungen gleich vieler Moleküle beider miteinander und kocht kurze Zeit, so scheiden sich nach dem Abkühlen glänzende, gelbe Krystalle ab, die aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurden.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂
	I.	II.	
C	72.85	—	72.86 pCt.
H	5.99	—	5.71 »
N	—	10.00	10.13 »

¹⁾ E. Fischer und Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. 239, 204.

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 160°. Sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton und Chloroform, ebenso in verdünnten, wässrigen Lösungen der Alkalicarbonate und der Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit leichter Rothfärbung.

Das Calciumsalz fällt aus der ammoniakalischen Säurelösung auf Zusatz von Calciumchlorid.

Das getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_{15}N_2O_2)_2Ca$
Ca 6.51	6.69 pCt.

Den Aethylester der Säure darzustellen, gelang mir auch hier nicht.

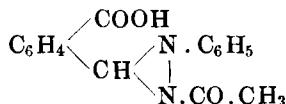
Acetylphenylhydrazonphthalaldehydsäure, $C_{16}H_{14}N_2O_3$.

Phtalaldehydsäure und Acetylphenylhydrazin werden in äquimolekularen Mengen in sehr wenig absolutem Alkohol gelöst und kurze Zeit gekocht. Erst nach längerem Stehen und nur aus concentrirten Lösungen scheidet sich ein weisser, krystallisirter Niederschlag ab, der aus Benzol zur Analyse umkrystallisiert wurde:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_3$
	I.	II.	
C	68.32	—	68.08 pCt.
H	5.23	—	4.96 »
N	—	9.92	9.93 »

Die Verbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol in körnigen Krystallen und schmilzt bei 191°. Sie ist fast unlöslich in Aether und Ligroin, ziemlich löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und heissem Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter schwacher Gelbfärbung.

In verdünnten Lösungen der Alkalien und Alkalicarbonate löst sich die Verbindung in der Kälte zwar nur langsam, doch in beträchtlicher Menge, leicht beim Erhitzen. Sie dürfte daher nach der folgenden Formel constituit sein:

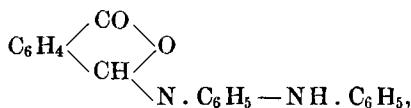


Aus den Beobachtungen an der Opian- und der Phtalaldehydsäure ergiebt sich, dass die Reactionen der substituirten Hydrazine auf *o*-Aldehydobenzoësäuren in verschiedener Richtung verlaufen. Das Phenylhydrazin selbst reagirt auf diese Säuren unter Abspaltung von

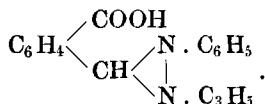
zwei Molekülen Wasser und Inanspruchnahme der Aldehyd- wie der Säuregruppe. Dabei bildet sich ein neuer Ring.

Die secundären, unsymmetrischen Hydrazine, $\text{RR}'\text{N}-\text{NH}_2$, wirken auf die genannten Säuren nur unter Abspaltung eines Moleküls Wasser ein, bei dessen Bildung allein die Aldehydgruppe betheiligt ist. Die entstehenden Verbindungen sind Säuren.

Die secundären, symmetrischen Hydrazine, $\text{RNH}-\text{NHR}'$, verhalten sich den Aldehydobenzosäuren gegenüber verschieden. Entweder wirken sie wie das Hydrazobenzol auf die desmotrope Form der Säure unter Bildung neutraler Producte wie:



oder sie reagiren wie das Allylphenylhydrazin auf die ursprüngliche Form der Säure unter Bildung von Hydrazoënsäuren wie:



Berlin. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

376. W. v. Sowinski: Ueber die Hydrirungsstufen der Naphtoënsäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nachdem die Arbeiten von Liebermann¹⁾ und Spiegel und Lucas²⁾ über die Hydrirung der höheren Kohlenwasserstoffe die relativ leichte Bildung von Perhydrüren ergeben hatten, schien es angezeigt, dieselbe Reaction auch auf die Derivate dieser Kohlenwasserstoffe, z. B. die Säuren auszudehnen.

Ich habe diese Arbeit auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann begonnen und theile hier die ersten Ergebnisse derselben mit.

Für diesen Zweck wurden zunächst die Naphtoënsäuren ins Auge gefasst. Aber es zeigte sich bald, dass die Bemühungen, den Naphtoë-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 135, 779.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2510.