

sind sie leicht löslich; verdünntes Alkali oder Mineralsäure zerlegt sie sofort in Säure und Base. Das Salz schmilzt bei 153—154°. In Aceton ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. für C₁₈H₂₅NO₆.

Procente: C 61.54, H 7.18.
Gef. » » 61.57, » 7.20.

ψ -Tropin unterscheidet sich in der Fällung durch Opiansäure vom Tropin und kann u. A. hierdurch von letzterem getrennt werden.

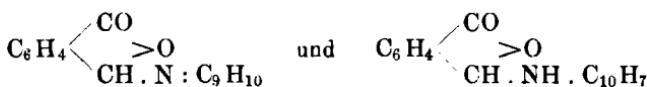
373. R. Glogauer:

o-Phtalaldehydsäure und aromatische Basen.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Obwohl Phtalaldehydsäure bereits von Racine¹⁾ mit Phenylhydrazin und Anilin, von Allendorf²⁾ mit Benzidin und Hydrazinen und von Liebermann³⁾ mit β -Naphtylamin und Tetrahydrochinolin combinirt worden ist, so habe ich doch auf Veranlassung von Hrn. Prof. Liebermann ihr Verhalten gegen primäre und secundäre Basen noch etwas eingehender untersucht. Hierbei handelte es sich auch darum, einen Widerspruch aufzuklären, der zwischen den Resultaten Racine's und Liebermann's zu bestehen schien.

Während nämlich Racine an der Anilinverbindung saure Eigen-schaften festgestellt hat, und sie daher als *o*-Benzylidencarbonsäure, C₆H₄<^{CO₂H}_{CH:N}C₆H₅, auffasst, findet Liebermann die Tetrahydro-chinolin- und auch die β -Naphtylaminverbindung in Soda unlöslich und schreibt diesen daher die tautomeren Formeln:



zu.

In allen von mir untersuchten Fällen fand ich das Bildungs-schema:

1 Mol. Säure + 1 Mol. Base — 1 Mol. Wasser

bestätigt. Die Verbindungen konnten wegen der leichten Löslichkeit der Phtalaldehydsäure in Alkohol sehr leicht durch Mischen auch der kalten alkoholischen Lösungen erhalten werden, wobei das in Al-kohol stets schwer lösliche Condensationsproduct unmittelbar ausfällt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 78.

²⁾ Diese Berichte 24, 2346.

³⁾ Diese Berichte 29, 180 u. 183.

Die Verbindungen mit secundären Basen erwiesen sich entsprechend dem von Liebermann beim Tetrahydrochinolin gefundenen Verhalten in kalter Soda auch nach tagelangem Stehen oder stundenlangem Schütteln unlöslich. Erst nach längerer Zeit, schneller durch Ammoniak oder beim Erwärmen mit Soda, trat eine Veränderung ein, indem sie sich in Säure und Base spalteten.

Diese Verbindungen verhalten sich also stets wie Oxyphthalid-derivate $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{NR}_2 \end{array} >\text{O} \right)$ und lassen sich von der normalen Phtalaldehydsäureformel nicht ableiten.

Was die Verbindungen mit primären Basen anbetrifft, so wird man wohl für die Verbindung der Phtalaldehydsäure mit Anilin in Uebereinstimmung mit Racine am besten die normale Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH} : \text{N C}_6\text{H}_5 \end{array}$ annehmen, denn diese Substanz löst sich in ganz schwacher Sodalösung in der Kälte leicht in $1/2$ bis 1 Minute auf.

Aber auch die Beobachtung Liebermann's von der Schwerlöslichkeit des Naphtylaminsalzes ist richtig, indem dasselbe erst nach 10—15 Minuten langem Schütteln im Schüttelapparat in Lösung geht. Dies mag zum Theil an dem schweren Naphtalinrest liegen, nötigt aber doch zur Ableitung der Verbindung von der Oxyphthalidform. Die übrigen Basencombinationen sind beträchtlich löslicher und stehen im Verhalten dem Anilinsalz näher.

Bei all diesen Derivaten der Phtalaldehydsäure dürfte aber wohl mehr ein Grad- als ein Artunterschied vorliegen.

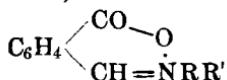
Die Verbindungen mit primären Basen treten offenbar hier wie auch sonst in beiden tautomeren Formen zugleich auf, von denen bei den Phtalaldehydsäurederivaten die »normale«, sodalösliche Form meist beträchtlich überwiegt.

Alle Verbindungen der Phtalaldehydsäure mit primären Basen habe ich durch Schütteln mit kalter Soda lösen und aus dieser Lösung, in der sie nur die normale Form $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH} : \text{NR} \end{array}$ haben können, mit Essigsäure fällen können. Die frisch gefällten Verbindungen sind in Soda fast augenblicklich löslich, gehen aber hierin beim Trocknen sehr zurück, und das umso mehr, bei je höherer Temperatur dasselbe stattfindet. Bei den Untersuchungen zur Entscheidung der Frage, welcher Anteil an dem Unlöslichwerden der mechanischen Ursache der schwereren Benetzbarkeit getrockneter Substanzen, und welcher der tautomeren Umwandlung zuzuschreiben ist, bin ich bisher zu einem befriedigenden Abschluss noch nicht gekommen.

Alle aus der Sodalösung gefällten Verbindungen, auch wenn sie ohne jede Temperaturerhöhung durch Auswaschen mit Alkohol und

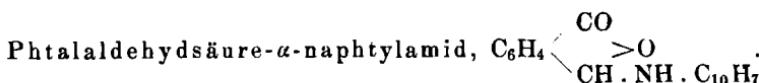
Aether und unter der Luftpumpe getrocknet waren, besassen immer die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche Substanz.

Wenn nun bei der Phtalaldehydsäure die primären Basen hauptsächlich nach der normalen, die secundären nur nach der ihr tautomeren Oxyphthalidform reagiren, so entspricht der Gesamtheit der Erscheinungen wohl am besten die von Liebermann als möglich hingestellte Formel: (Salzform)



(wo R' bei primären Basen Wasserstoff, bei secundären ein Radical bedeutet.)

Das thatsächliche Material führe ich hier nur ganz kurz an.

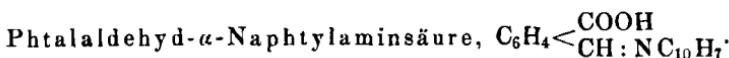


Nach der Darstellung aus 96 proc. Alkohol umkrystallisiert und 30 Minuten bei 110° getrocknet. In wässriger Soda schwer löslich, weshalb ihm die Oxyphthalidform zugeschrieben werden muss. Schmp. 155—159°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$.

Procente: C 78.34, H 4.94, N 5.47.

Gef. » » 78.54, » 4.72, » 5.09.

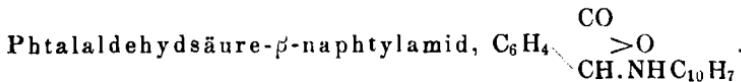


Durch Fällen der klaren Sodalösung der vorstehenden Verbindung mit Essigsäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurde die Substanz kalt gewichtsconstant dargestellt. Leicht löslich in Soda.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$.

Procente: C 78.54, H 4.72.

Gef. » » 78.50, » 5.06.

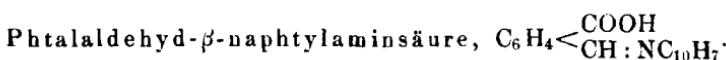


Wie die gleichnamige α -Verbindung dargestellt. In Soda schwer löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$.

Procente: C 78.54, H 4.72.

Gef. » » 78.29, » 5.04.

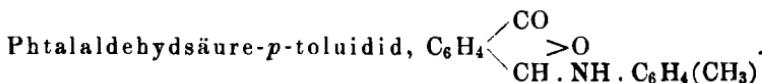


Aus der Sodalösung der vorigen mit Essigsäure als sodalöslich erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$.

Procente: C 78.54, H 4.72.

Gef. » » 78.19, » 4.97.

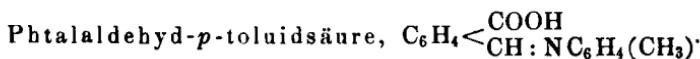


Soda-schwerlösliche Form. Schmp. 149°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$.

Procente: C 75.31, H 5.43.

Gef. » » 75.19, » 5.68.

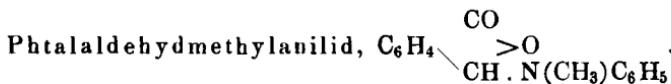


Aus der Sodalösung gefällte Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$.

Procente: C 75.31, H 5.43.

Gef. » » 75.24, » 5.53.



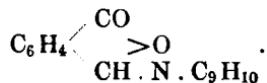
Eine aus Alkohol umkristallisierte Substanz schmilzt bei 150°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$.

Procente: C 75.31, H 5.43, N 5.85.

Gef. » » 75.29, » 5.49, » 6.26.

Während dieses Product in Soda unlöslich ist, spaltet es sich unter Ammoniak in Phtalaldehydsäure und Methylanilin.



Schmp. 170°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}O_2N$.

Procente: C 76.98, H 5.66, N 5.28.

Gef. » » 76.79, » 5.80, » 5.78.



Phtalaldehydsäure in äquimolekularer Mischung mit Piperidin erstarnte nach einiger Zeit. Aus Aether umkristallisiert, beim theilweisen Verdunsten desselben in Nadelchen erhalten, die bei 97° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}O_2N$.

Procente: C 71.88, H 6.91, N 6.45.

Gef. » » 71.75, » 7.27, » 6.91.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.