

**477. Eugen Ristenpart: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Alkylaminen auf Bromäthylphthalimid<sup>1)</sup>.**

[Aus dem I. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. October.)

Das von S. Gabriel entdeckte Bromäthylphthalimid ist schon wiederholt zum Ausgangsmaterial für die Gewinnung neuer Verbindungen gewählt worden<sup>2)</sup>. Dasselbe eignet sich u. A., wenn man es mit Aminen umsetzt, zur Darstellung von Polyaminen, für welche früher hauptsächlich nur die Methoden von A. W. von Hofmann<sup>3)</sup>, H. Schiff<sup>4)</sup>, Mason<sup>5)</sup> und Ladenburg<sup>6)</sup> in Betracht kamen. Bissher sind nur aromatische Amine mit Bromäthylphthalimid umgesetzt worden; ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel das Verhalten aliphatischer Amine und des Ammoniaks gegen jene Bromverbindung studirt und dabei gefunden, dass diese Reactionen nicht ganz so einfach verlaufen, wie mit aromatischen Aminen.

*I. Bromäthylphthalimid und Diäthylamin.*

A) 23 g des Ersteren wurden mit 13 g der Base auf 100° im Rohr erhitzt, das verflüssigte Gemisch tüchtig durchgeschüttelt und 3 Stunden lang auf 100° erhalten. Der Rohrinhalt bildete einen dunkelorange-farbenen, mit Krystallblättern von Diäthylaminbromhydrat durchsetzten Syrup, aus dem das zu erwartende Diäthylamidoäthylphthalimid C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> : NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, angesichts seiner Leichtlöslichkeit nicht zu isoliren war. Ich kochte deshalb zur Abspaltung der Phthalsäure das Product mit der 5fachen Menge 20 prozentiger Salzsäure 2 Stunden am Rückflusskühler, filtrirte nach dem Erkalten von der Phthalsäure (13 g) ab und versetzte das eingedampfte Filtrat mit festem Kali im Scheidetrichter. Es hob sich dabei ein braunes Oel an die Oberfläche, welches bei der fractionirten Destillation 5—6 g reines *αs*-Aethylendiäthyldiamin NH<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ergab.

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

Procente: C 62.1, H 13.8, N 24.1.

Gef.     »     » 61.8,     » 13.8,     » 24.5.

Die Base ist eine leichtbewegliche, wasserhelle, stark alkalische Flüssigkeit, die lebhaft Wasser und Kohlensäure anzieht und an feuchter Luft raucht. Sie siedet bei 145°; ihr specifisches Gewicht bei 18.5° beträgt 0.827, bezogen auf Wasser von 18.5°. Sie ist zweisäurig, in-

<sup>1)</sup> Auszug aus des Verfassers Inauguraldissertation, Berlin 1896.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 566; 22, 1138; 22, 2223; ferner 21, 2689; 22, 224; 24, 2191 und 25, 3056.

<sup>3)</sup> Jahresber. 1859, 386; Comptes rendus 48, 1085.

<sup>4)</sup> Jahresber. 1864, 412.     <sup>5)</sup> Diese Berichte 20, 267.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 16, 1150; 18, 2957.

dem 1.16 g (Molekulargewicht = 116) 20 ccm Normalsalzsäure zur Neutralisation brauchen. Das Chlorhydrat ist leicht wasserlöslich. Das Platinsalz  $C_6H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$  fällt aus der wässrigen Lösung nach Zusatz des anderthalbfachen Volumens Alkohol in länglichen Säulen aus, die sich bei  $230^\circ$  unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{16}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 37.0,

Gef.      »      » 37.0.

Das Goldsalz  $C_6H_{16}N_2 \cdot 2 AuCl_3$  bildet flache, citronengelbe Nadeln, die sich bei  $161-30^\circ$  zersetzen. Die Goldbestimmung deutet auf jene auffällige Zusammensetzung hin.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{16}N_2Au_2Cl_6$ .

Procente: Au 54.4.

Gef.      »      » 54.6, 54.1.

Das Pikrat  $C_6H_{16}N_2 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$  fällt in gelben Nadeln aus, die sich bei  $211^\circ$  unter Aufschäumen zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{22}N_2O_{14}$ .

Procente: C 37.6, H 3.8, N 19.5.

Gef.      »      » 37.6, » 4.1, » 19.5.

Auch wenn man Chlorhydrat und Natriumpikrat in äquimolekularem Verhältniss zusammenbringt, entsteht nicht das Mono-, sondern dasselbe Di-Pikrat.

Analyse: Ber. für basisches Pikrat.      Ber. für neutrales Pikrat.

Procente: C 41.7, H 5.5.      C 37.6, H 3.8.

Gef.      »      » C 37.5, H 4.0

Mit Schwefelkohlenstoff reagiert Aethylendiäthyldiamin sehr heftig. Man verdünnt deshalb 1 ccm der Base mit 20 ccm Aether und fügt tropfenweise 1 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu. Der weisse Niederschlag wird mit etwas Aether gewaschen und aus wenig Wasser umkristallisiert. Man erhält dabei quadratische Säulen von der Formel  $C_6H_{16}N_2 \cdot CS_2$ , die sich bei  $145-150^\circ$  unter Schwefelwasserstoffentwicklung bräunen und bei  $159^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{16}N_2S_2$ .

Procente: S 33.3.

Gef.      »      » 33.4.

Der Körper ist also analog dem aus Aethylendiäthyldiamin erhältlichen zusammengesetzt; vgl. A. W. Hofmann, diese Berichte 5, 241.

Aequimolekulare Mengen Aethylendiäthyldiamin und Phenylsenföl vereinigen sich unter starker Selbsterwärmung zu einer kristallinischen Masse, welche nach zweimaligem Umkristallisiren aus Alkohol weisse Blättchen von Diäthylamidoäthylphenylthioharnstoff  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$  liefert, die bei  $86^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{21}N_3S$ .

Procente: C 62.1, H 8.4, J 16.7.

Gef.      »      » 62.1, » 8.4, » 17.2.

Die Reactionsprodukte der Base mit Allylsenföl und Benzoylchlorid waren in festem Zustande nicht zu erhalten.

B) Dass das Diäthylamin aber auch wesentlich anders mit Bromäthylphthalimid reagiren kann, als im Vorangehenden geschildert worden ist, zeigte sich, als beide Körper unter Zusatz von Alkohol zusammengebracht wurden. Als nämlich entweder 10 g Bromverbindung mit 8 ccm Diäthylamin und 11 ccm Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, oder als dieselben Körper im Verhältniss 87 g : 50 g : 200 ccm zwei Tage lang bei 50° digerirt worden waren, verblieb nach dem Verdampfen des Alkohols und nach dem Erhitzen des Rückstandes auf 150° ein Product, welches beim Erkalten allmählich krystallinisch erstarrte und nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus Wasser Oxäthylphthalimid,  $C_8H_4O_2:N.C_2H_4.OH^1)$  vom Schmp. 126° ergab.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9NO_3$ .

Procente: C 62.8, H 4.7, N 7.3.

Gef.      »      » 62.5, » 4.9, » 7.3.

Offenbar ist intermediär die Bildung von  $\beta$ -oxäthylphthalaminsaurem Diäthylamin,  $HO.C_2H_4.NHCOC_6H_4.COOH.NH(C_2H_5)_2$  anzunehmen, welches sich bei höherer Temperatur in Wasser,  $\beta$ -Oxäthylphthalimid und Diäthylamin spaltet.

## *II. Bromäthylphthalimid und Aethylamin.*

A) Die genannten Körper können sich unter gewissen Bedingungen an einander anlagern unter Bildung von symmetrischem

$\beta$ -Bromdiäthylphthalamid,

$C_2H_5.NH.CO.C_6H_4.CO.NH.CH_2CH_2Br$ .

14 g Bromäthylphthalimid wurden in ca. 70 ccm heissem Alkohol gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt, wobei sie zu einem Brei gestand, und nun mit 16 ccm 33 prozentiger Aethylaminlösung versetzt. Nach öfterem Umrühren trat allmählich vollständige Lösung (L) ein, und alsbald schieden sich 5 g eines schneeweissen Körpers aus, der aus wenig Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, bei 127° schmolz.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{15}N_2O_2Br$ .

Procente: C 48.2, H 5.0, N 9.4.

Gef.      »      » 48.3, » 5.2, » 9.5.

B) Bei höherer Temperatur spaltet ein zweites Molekül Aethylamin aus dem vorbeschriebenen Körper Bromwasserstoffsäure ab unter Bildung von symmetrischem Vinyläthylphthalamid,  $C_2H_5.NHCOC_6H_4CONH.C_2H_3$ .

Dampft man nämlich die alkoholische Lösung (L) zur Syrupconsistenz ein und versetzt mit Wasser, so erhält man die genannte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 572.

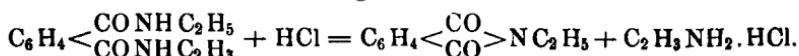
Vinylverbindung, welche, in Alkohol leicht löslich, aus wenig Benzol oder viel Ligroin umkristallisiert, bei 104° bzw. 106—107° schmilzt. (Ausbeute: 20 pCt. des Bromäthylphthalimids.) Geringe Mengen derselben Substanz scheiden sich beim Eindampfen der wässrigen Mutterlauge als Oel ab.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O_2$ .

Procente: C 66.1, H 6.4, N 12.8.

Gef.      »      » 66.3,    » 6.6,    » 12.9.

Dass nicht etwa das isomere Aethylamidoäthylphthalimid,  $C_8H_4O_2 : NC_2H_4NH C_2H_5$ , welches in einfacherster Weise aus Bromäthylphthalimid und Aethylamin entstanden sein könnte, vorliegt, beweist folgende Umsetzung. Lässt man die salzaure Lösung des Körpers eine halbe Stunde stehen oder erwärmt sie auf dem Wasserbade, so gesteht sie zu einem Brei feiner Nadeln von Aethylphthalimid, während das Filtrat hiervon bei der Destillation mit Kali Vinylamin liefert, welches durch das charakteristische Jodwismuthsalz und Ueberführung in Taurin nachgewiesen wurde; die Spaltung durch Salzsäure verläuft also wie folgt:



Aus der salzauren Lösung des Vinyläthylphthalimids wurden folgende Salze hergestellt.

1. Das krystallinische Chloroplatinat,  $(C_{12}H_{14}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$  vom Schmp. 195—196°.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{30}N_4O_4PtCl_6$ .

Procente: Pt 23.3.

Gef.      »      » 23.0.

2. Das amorphe Chloraurat,  $C_{12}H_{14}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$ , vom Schmp. 125—127°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{15}N_2O_2AuCl_4$ .

Procente: Au 35.3.

Gef.      »      » 35.1.

3. Das krystallinische Pikrat,  $C_{12}H_{14}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , vom Schmp. 172°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{17}N_5O_9$ .

Procente: C 48.2, H 3.8, N 15.7.

Gef.      »      » 47.9,    » 4.0,    » 15.8.

C) Nachweis des gleichzeitig entstandenen Oxäthylphthalimids.

Wird eine 50° warme, alkoholische, concentrirte Lösung von Bromäthylphthalimid mit zwei Molekülen Aethylaminlösung versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystallmassen ab, im Ganzen ca. 15 pCt. des angewandten Bromäthylphthalimids, denen dieses zunächst durch Schwefelkohlenstoff entzogen wurde. Der Rest zeigte aus Alkohol und Eisessig umkry-

stallisirt den Schmp. 118—119° und war der Analyse zufolge ein Gemenge von  $\beta$ -Oxäthylphthalimid,  $C_{10}H_9NO_3$  (Schmp. 126°) und etwas Vinyläthylphthalimid,  $C_{12}H_{14}N_2O_2$  (Schmp. 107°).

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9NO_3$ . Proc.: C 62.8, H 4.7, N 7.7.  
 » »  $C_{12}H_{14}N_2O_2$ . » » 66.1, » 6.4, » 12.8.  
 Gef. » » 64.4, 64.4, » 5.1, 5.0, » 7.5, 7.7.

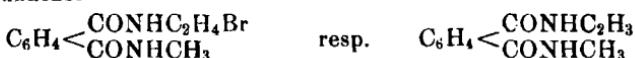
In der That konnte dem Product durch heisses Wasser Oxäthylphthalimid entzogen werden, welches sich beim Erkalten in Krystallen vom Schmp. 125° abschied. Der geringere, nach wiederholtem Auskochen mit Wasser verbliebene Rückstand schmolz nach Umkristallisation aus Ligroin bei 107° und erwies sich durch die Analyse als Vinyläthylphthalimid.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O_2$ .  
 Procente: C 66.1, H 6.4, N 12.8.  
 Gef. » » 66.2, » 6.8, » 13.2, 13.0.

### III. Bromäthylphthalimid und Methylamin.

Lässt man eine Lösung von 65 g der Bromverbindung in 500 ccm Alkohol mit 47 g (= 2 Mol.) 33 prozentigen Methylamins 2 Wochen lang stehen und verjagt dann den Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten Methylphthalimid (20 g) vom Schmp. 133° aus; aus den Mutterlaugen lassen sich durch wiederholtes Eindampfen immer neue Mengen (schliesslich über 35 g) derselben Substanz gewinnen.

Die Bildung dieses Körpers verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass zunächst



entsteht, welches dann beim Erhitzen oder Eindampfen der Lösung unter Abspaltung von Bromäthylamin resp. Vinylamin in Methylphthalimid übergeht.

Ausser durch Analyse wurde letzteres durch Ueberführung in Methylamin identifiziert; das bei dieser Gelegenheit dargestellte Methylaminpikrat,  $CH_5N \cdot C_6H_3N_3O_7$  (ber. C 32.3, H 3.1, N 21.5, gefunden C 32.7, H 3.2, N 21.1) bildet Prismen resp. sechseitige Tafeln vom Schmp. 215°<sup>1)</sup>.

### IV. Bromäthylphthalimid und Ammoniak.

Zunächst wurde in alkoholischer Lösung auch hier wieder wie bei der Einwirkung des Aethylamins Bildung von  $\beta$ -Oxäthylphthalimid beobachtet. Als ich aber durch geschmolzenes Bromäthylphthalimid bei 140—150° trocknes Ammoniak 5—8 Stunden lang hindurchleitete, bildete sich:

<sup>1)</sup> Vergl. C. Lea, Sin. Amer. Journ. [2] 33, 366; s. auch Delépine, diese Berichte 29, Ref. 590.

**Triptalyltriamidotriäthylamin,  $N[C_2H_4N(CO)_2C_6H_4]_3$ .**

Das noch warme dickflüssige Reactionsproduct kochte ich mit Alkohol aus, um unverändertes Bromäthylphtalimid zu entfernen. Die alkoholische Lösung (A) wurde abgesogen, das auf dem Filter verbliebene weisse Pulver mit heissem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Es schmilzt dann bei 187.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{24}N_4O_6$ .

Procente: C 67.2, H 4.5, N 10.5.

Gef.     »     » 67.1,     » 4.6,     » 10.2.

Die Ausbeute beträgt 43 pCt. der Theorie. Als ich durch eine Cumollösung des Bromäthylphtalimids Ammoniak leitete, war eine merkliche Einwirkung des Ammoniaks nicht zu constatiren.

Die Phtalylbase bildet schöne Salze. Das Bromhydrat entsteht zu etwa 12 pCt. bei der Darstellung seiner Base nebenher und hat mit dieser überraschende Aehnlichkeit. Es ist nur wenig leichter in Alkohol und wenig schwerer in Eisessig löslich als diese.

Zur Gewinnung des Salzes wird das Filtrat (A) völlig eingedampft, der Rückstand durch kochenden Schwefelkohlenstoff vom Bromäthylphtalimid, durch kochendes Wasser von Bromammonium befreit und das Ungleiche aus siedendem Eisessig umkristallisiert; beim Erkalten dieser Lösung schiesst das Bromhydrat,  $C_{30}H_{24}N_4O_6 \cdot HBr$ , in Krystallen vom Schmp. 235° an.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{25}N_4O_6Br$ .

Procente: C 58.4, H 4.1, N 9.1, Br 13.0.

Gef.     »     » 58.5,     » 4.3,     » 9.0,     » 13.2.

Das entsprechende Chlorhydrat erhält man, wenn die Base mit Salzsäure digerirt wird; dabei ballt sich die Masse ähnlich wie Chlorsilber in Flocken zusammen, die aus Eisessig in langen Nadeln anschliessen. Schmp. 244.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{25}N_4O_6Cl$ .

Procente: C 62.9, H 4.4.

Gef.     »     » 62.8,     » 4.4.

Zur Abspaltung der Phtalylgruppen wurden 2 g Phtalylbase mit 5 ccm concentrirter Salzsäure 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die stark eingeengte, von der Phtalsäure abfiltrirte Lösung wurde mit der 3—4fachen Menge heissen Alkohols versetzt, worauf beim Erkalten salzaures Triamidotriäthylamin,  $N(C_2H_4N H_2)_3 \cdot 3 HCl$ , in irisirenden Krystallen anschoss. Es schmilzt noch nicht bei 300°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{21}N_4Cl_3$ .

Procente: C 28.2, H 8.2, N 22.0, Cl 41.6.

Gef.     »     » 28.0,     » 8.4,     » 21.8,     » 41.3.

Das Bromhydrat,  $N(C_2H_4N H_2 \cdot HBr)_3$  erhielt ich, als 3 g Triptalyltriamidotriäthylaminbromhydrat mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.48 2 Stunden auf 150° erhitzt

wurden. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form feiner verästelter Stäbchen, und schmilzt noch nicht gegen 300°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{21}N_4Br_3$ .

Procente: Br 61.6.

Gef. » » 61.3.

Das Platin salz,  $[N(C_2H_4NH_2 \cdot HCl)_3]_2 \cdot 3 PtCl_4$ , krystallisiert in sechsseitigen Tafeln, die bei 250° anfangen, sich zu schwärzen und bei 280° sich unter Aufschäumen zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{42}N_8Cl_{18}Pt_3$ .

Procente: Pt 38.4.

Gef. » » 38.2.

Das Goldsalz,  $[N(C_2H_4NH_2)_3]_3 H AuCl_4$ , bildet dunkelgelbe Blättchen ohne regelmässige Form, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{21}N_4Au_3Cl_{12}$ .

Procente: Au 50.7.

Gef. » » 50.9.

Das Pikrat,  $N(C_2H_4NH_2 \cdot HO C_6H_2[NO_2]_3)_3 + 2 H_2O$ , erhielt ich in langen, glänzenden Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{31}N_{13}O_{23}$ .

Procente: C 33.1, H 3.6, N 21.0,  $H_2O$  4.1.

Gef. » » 33.3, » 3.9, » 20.7, » 4.3.

Das krystallwasserfreie Pikrat erscheint unter dem Mikroskop in Gestalt dunkelgelber Zäpfchen und zersetzt sich bei 227—228°.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{27}N_{13}O_{21}$ .

Procente: C 34.6, H 3.2, N 21.9.

Gef. » » 34.6, » 3.6, » 21.9.

Zur Gewinnung der freien Base  $N(C_2H_4NH_2)_3$  zersetze ich 10 g Triamidoäthylaminchlorhydrat mit festem Kali. Die dicke, ölige braune Schicht, welche sich beim Umschütteln an die Oberfläche hebt, trennt sich nur schwer von der kalischen Lauge. Nach dem Trocknen lieferte sie ca. 2 g wasserhelles, dickflüssiges reines Product. Es gerinnt an der Luft, indem es Kohlensäure anzieht, löst sich in Alkohol und Chloroform, aber nicht in Aether. Die Base siedet unter 744 mm Druck bei 263°. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei 19°, bezogen auf Wasser von 19°, 0.977.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{18}N_4$ .

Procente: C 49.2, H 12.3, N 38.4.

Gef. » » 48.9, » 12.4, » 38.5.

Tribenzoyltrimidotriäthylamin,  $N(C_2H_4NH \cdot COC_6H_5)_3$  gewann ich aus dem Chlorhydrat nach der üblichen Methode; aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es sechsseitige Tafeln, die bei 148—149° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{30}N_4O_3$ .

Procente: C 70.7, H 6.6.

Gef. » » 70.8, » 6.7.

Aus Triamidotriäthylamin und Schwefelkohlenstoff sowie Phenylsenföl oder Allylsenföl waren krystallisierte Producte nicht zu erzielen. Durch Umsetzung des Chlorhydrats mit Natriumnitritlösung entstand unter Stickstoffentwicklung eine sehr wasserlösliche, sirupförmige, in Alkohol lösliche Base, vermutlich das Trioxyäthylamin,  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ , welches indess mangels charakterisirter Salze nicht identificirt wurde.

**478. Georg Giebe: Ueber  $\alpha$ -Methylphthalid und  $o$ -Aethylbenzoësäure.**

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts - Laboratorium.]  
(Eingegangen am 27. October.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich die beiden in der Ueberschrift genannten Körper, welche noch wenig bearbeitet sind, einer genaueren Untersuchung unterworfen, deren Ergebnisse ich im Folgenden kurz mittheile.

**I. Darstellung des  $\alpha$ -Methylphthalids,  $\text{C}_6\text{H}_4<\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)>\text{O}^1$ .**

Man löst 80 g rohe Phthalyllessigsäure<sup>2)</sup> in der äquivalenten Menge Natronlauge, filtrirt die Lösung von den harzigen Verunreinigungen ab, säuert mit Salzsäure an und kocht, worauf unter Abspaltung von Kohlensäure Acetophenon- $o$ -carbonsäure entsteht. Die Flüssigkeit wird jetzt alkalisch gemacht, auf 1 Liter verdünnt, mit etwa  $1/2$  k 8 prozentigem Natriumamalgam allmählich versetzt und zwei Tage damit stehen gelassen. Dann übersättigt man mit Salzsäure und zieht das Methylphthalid mit Aether aus. Es siedet bei  $275^\circ$  unter 761 mm Druck.

**II. Umwandlung des Methylphthalids in Aethylbenzoësäure.**

Um zur  $o$ -Aethylbenzoësäure zu gelangen, erhielten Gabriel u. Michael<sup>3)</sup> Jodwasserstoffsäure und Acetophenoncarbonsäure mit rothem Phosphor im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$ . Da ein Rohr jedoch nur eine Beschickung mit wenigen Grammen verträgt, so wurde versucht, zur Darstellung grösserer Mengen die Reduction in offenen Gefässen durch entsprechend längeres Erhitzen der schon partiell reducierten Acetophenoncarbonsäure, d. h. des Methylphthalids, zu bewirken. Es ergab sich, dass nach etwa 18 stündigem Sieden mit Jodwasserstoffsäure (Sdp.  $127^\circ$ ) und rothem Phosphor in der That  $o$ -Aethylbenzoësäure entstanden war, dass aber die Hauptmasse des Methylphthalids sich der Reduction entzogen hatte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 2205; 14, 920; 20, 2500.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 952.      <sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 2206.