

Aus Triamidotriäthylamin und Schwefelkohlenstoff sowie Phenylsenföl oder Allylsenföl waren krystallisirte Producte nicht zu erzielen. Durch Umsetzung des Chlorhydrats mit Natriumnitritlösung entstand unter Stickstoffentwicklung eine sehr wasserlösliche, syrupförmige, in Alkohol lösliche Base, vermuthlich das Trioxyäthylamin, $(\text{HO}\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}$, welches indess mangels charakterisirter Salze nicht identificirt wurde.

478. Georg Giebe: Ueber α -Methylphtalid und *o*-Aethylbenzoëssäure.

[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 α -Methylphtalids, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}^1$.

Man löst 80 g rohe Phtallylessigsäure²⁾ 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 $\frac{1}{2}$ k 8 procentigem Natriumamalgam allmählich versetzt und zwei Tage damit stehen gelassen. Dann übersättigt man mit Salzsäure und zieht das Methylphtalid mit Aether aus. Es siedet bei 275° unter 761 mm Druck.

II. Umwandlung des Methylphtalids in Aethylbenzoëssäure.

Um zur *o*-Aethylbenzoëssäure zu gelangen, erhitzen Gabriel u. Michael³⁾ Jodwasserstoffsäure und Acetophenoncarbonsäure mit rothem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 150° . Da ein Rohr jedoch nur eine Beschickung mit wenigen Gramm verträgt, so wurde versucht, zur Darstellung grösserer Mengen die Reduction in offenen Gefässen durch entsprechend längeres Erhitzen der schon partiell reducirten Acetophenoncarbonsäure, d. h. des Methylphtalids, zu bewirken. Es ergab sich, dass nach etwa 18 stündigem Sieden mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor in der That *o*-Aethylbenzoëssäure entstanden war, dass aber die Hauptmasse des Methylphtalids sich der Reduction entzogen hatte.

¹⁾ Diese Berichte 10, 2205; 14, 920; 20, 2500.

²⁾ Diese Berichte 26, 952.

³⁾ Diese Berichte 10, 2206.

Durch mehrfach abgeänderte Versuche fand ich, dass man völlige Reduction erzielt, wenn man 10 Gew.-Theile Methylphtalid, 2.5 Gew.-Theile gelben Phosphor und 35 Volum-Theile Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 60—65 Stunden im Oelbade kocht; das Oelbad wird mittels Thermoregulators auf einer Temperatur von etwa 137° erhalten. Von Zeit zu Zeit, etwa alle 6 Stunden, werden kleine Thonstückchen durch den Kühler in den Kolben geworfen, um das Stossen zu verhindern.

Beim Beginn des Kochens löst sich das Methylphtalid zunächst vollständig in der Jodwasserstoffsäure auf; nach etwa 40—45 Stunden, wenn der grösste Theil desselben in *o*-Aethylbenzoësäure verwandelt ist, schwimmt diese als eine ölige Schicht auf der Flüssigkeit. Nach vollendeter Reduction bindet man etwa vorhandenes freies Jod durch etwas schweflige Säure, verdünnt stark mit Wasser und saugt die gelbliche Krystallmasse ab. Zur Reinigung löst man sie in Ammoniak und fällt sie nach dem Filtriren mit Salzsäure wieder aus.

Die so gewonnene weisse Aethylbenzoësäure bildet lange Nadeln, schmilzt bei 68° und siedet bei 259° unter einem Drucke von 760 mm. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in Alkohol und Aether leicht, in Ligroin schwerer, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, kann aber aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Bei meinen Versuchen wurden bis zu 40 g Methylphtalid mit einem Male verarbeitet.

III. Derivate der *o*-Aethylbenzoësäure.

Salze. Kupfersalz, $(C_9H_9O_2)_2Cu$. Eine neutrale Lösung von *o*-Aethylbenzoësäure in Ammoniak liefert mit Kupfersulfatlösung einen feinpulvrigen, hellblaugrünen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° ergab:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}O_4Cu$.

	Procente: Cu 17.57.
Gef.	» » 17.67.

Calciumsalz, $[C_2H_5C_6H_4CO_2]_2Ca + 3H_2O$. Das mittels Calciumcarbonat bereitete Salz scheidet sich aus der stark eingedampften Flüssigkeit in kleinen weissen mikroskopischen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}O_4Ca + 3aq$.

	Procente: H_2O 13.78, Ca 10.20.
Gef.	» » 13.75, » 10.38.

Das Baryumsalz bildet eine syrupartige Masse.

Von sonstigen Salzen der Säure ist das Magnesiumsalz leicht löslich in Wasser; das schwer lösliche Eisensalz erhält man als gelbbraunen, das Bleisalz als weissen, flockigen Niederschlag.

Der Aethylester der *o*-Aethylbenzoësäure wurde nach der üblichen Methode mittels Salzsäure dargestellt und siedet constant bei

231° unter einem Druck von 763 mm. Die Analysen ergaben jedoch trotz mehrfacher Fractionirung der Substanz stets zu wenig Kohlenstoff.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$.

Procente: C 74.16, H 7.86.

Gef. » » 73.16, 73.21, » 8.04, 8.03.

Ein ähnliches Deficit beobachteten Gabriel u. Michael¹⁾ bei den Analysen des Methylphtalids, welche ebenfalls trotz sorgfältiger Reinigung der Verbindung etwa 1 pCt. Kohlenstoff zu wenig ergaben.

o-Aethylbenzoylchlorid. 1 Mol. fein gepulverter Säure wird mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Fractionirkolben erwärmt und dann destillirt. Es geht das Chlorid bei 219° und 744.5 mm als farblose, stechend riechende Flüssigkeit über. (Ausbeute 75—80 pCt. der Säure.)

Analyse: Ber. für C_9H_9OCl .

Procente: Cl 21.06.

Gef. » » 21.13.

o-Aethylbenzamid. Schüttelt man Aethylbenzoylchlorid mit überschüssigem, möglichst concentrirtem, wässrigem Ammoniak, so scheidet sich bald als weisse, krystallinische Masse Aethylbenzamid aus, welches aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln anschießt. Sie schmelzen bei 151—153° und sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Wasser. Ausbeute: etwa 80 pCt. des angewandten Chlorids.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}ON$.

Procente: C 72.48, H 7.38, N 9.40.

Gef. » » 72.32, » 7.88, » 9.45.

Aethylbenzureid, $C_9H_9O.NH.CO.NH_2$. $1\frac{1}{2}$ Mol. Harnstoff werden mit etwa 1 Mol. *o*-Aethylbenzoylchlorid im Oelbade auf 130—140° erhitzt. Nach dem Schmelzen des Harnstoffs tritt sofort eine lebhafte Reaction ein, worauf das Gemisch zu einer festen weissen Masse erstarrt. Sie wird gepulvert, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und schießt aus viel verdünntem Alkohol in weissen halogenfreien Flocken vom Schmp. 197—198° an.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N_3$.

Procente: C 62.50, H 6.25, N 14.58.

Gef. » » 62.05, » 6.59, » 15.00.

o-Aethylbenzonitril liess sich nach zwei Verfahren bereiten.

1. Feingepulvertes *o*-Aethylbenzamid wurde aus einem Fractionirkolben mit überschüssigem Phosphorpenoxyd destillirt; das Destillat ergab reines Nitril als Oel vom Sdp. 212° in einer Ausbeute von 33 pCt. des angewandten Amids.

2. 2 Mol. Säure wurden mit 1 Mol. Rhodanblei gemengt, in einem Fractionirkolben so lange auf 200° erhitzt (etwa 10 Stunden), bis kein

¹⁾ Diese Berichte 10, 2205.

Schwefelwasserstoff mehr entwich und dann destillirt. Aus dem Destillat liess sich das Nitril (Sdp. 212°) der angewandten Säure isoliren.

Analyse: Ber. für C_9H_9N .

Procente: C 82.44, H 6.37, N 10.69.

Gef. » » 82.14, » 7.44, » 10.60.

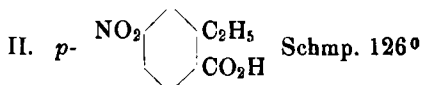
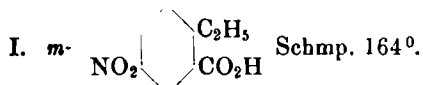
o-Aethylthiobenzamid bildet sich, wenn man das Nitril mit concentrirtem, alkoholischem Schwefelammon etwa 3 Stunden im Rohr auf 110° erhitzt und die Lösung dann verdunstet. Lange farblose Nadeln aus Petroläther, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; Schmp. 78—79°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}SN$.

Procente: C 65.46, H 6.67, N 8.48, S 19.39.

Gef. » » 65.44, » 6.93, » 8.70, » 19.63.

Nitro-*o*-äthylbenzoësäuren.



Man übergoss 1 g Aethylbenzoësäure mit 4 ccm concentrirter Salpetersäure und fügte nach und nach unter Kühlung 4 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu. Dabei ging die Aethylbenzoësäure zunächst in Lösung, gleich darauf aber schied sich der grösste Theil der Nitroverbindungen ab; völlig wurden sie durch Eingiessen in Wasser ausgeschieden.

Durch systematisch wiederholte fractionirte Krystallisation aus siedendem Wasser oder Chloroform sowie Benzol gelang es, die beiden Säuren (I und II) von den Schmelzpunkten 126 und 164° zu isoliren.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_4N$.

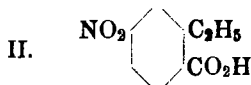
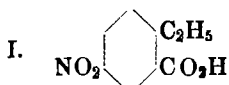
Procente: C 55.38, H 4.62, N 7.18

Gef. » » 55.27, 55.37, » 4.82, 4.88, » 7.19, 7.17.

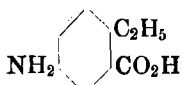
Beide sind in Aethyl- und Methylalkohol, in Aether, Eisessig, Aceton, Essigester leicht, in Petroläther nicht löslich. Die verdünnten neutralen Lösungen der Nitrosäuren in Ammoniak wurden mit verschiedenen Metallsalzen versetzt. Dabei zeigte sich, dass die Salze der höher schmelzenden Säure im Allgemeinen, ebenso wie die freie Säure, schwerer löslich sind, und zwar derart, dass man sie durch die Kupfersalze, noch zweckmässiger mittels der Silbersalze, von der Isomeren trennen kann.

Bei einem Versuche, die Constitution der Säuren festzustellen, zeigte sich zunächst, dass die vicinale Stellung der drei Substituenten C_2H_5 , CO_2H , NO_2 für beide ausgeschlossen ist, da beide durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 150° nicht in die vicinale, (Schmp. 219—220°), sondern in die asymmetrische, sogen. β -Nitrophthalsäure (Schmp. 161°) übergeführt wurden.

Somit kommen für die beiden Nitrosäuren die Formeln in Betracht:



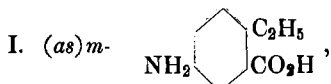
Für die bei 164° schmelzende ist nun die Formel I zu wählen, da sie sich in eine Amidoäthylbenzoësäure verwandeln lässt, deren Constitution nach einem weiter unten mitgetheilten Versuche durch die Formel:



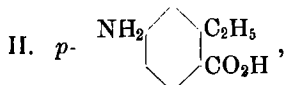
ausgedrückt wird. Für die bei 126° schmelzende bleibt demnach nur die Formel II übrig.

Nach dem V. Meyer'schen Gesetz über Esterbildung aromatischer disubstituierter Säuren war hiernach zu erwarten, dass sich beide Nitrosäuren durch Salzsäure etc. würden verestern lassen. Diese Annahme bestätigte sich. Die betr. Ester sind ölige Flüssigkeiten, die bei ca. 290° unter partieller Zersetzung destilliren.

Amido-*o*-äthylbenzoësäuren.



Schmp. 179—180°, aus der Nitrosäure vom Schmp. 164°, bildet kein schwer lösliches Sulfat.



Schmp. 179—180°, aus der Nitrosäure vom Schmp. 126°, giebt ein schwer lösliches Sulfat.

Zur Reduction werden die Nitrosäuren in ein erwärmtes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt und — um eine Bräunung zu vermeiden — im Vacuum bei 50° bis zur Krystallhaut eingedampft, worauf das Chlorhydrat der Amidosäure beim Erkalten auskrystallisirt. Sie wird aus der concentrirten Lösung ihres Salzes durch Natriumacetat abgeschieden.

1) (*as*) *m*-Amido-*o*-äthylbenzoësäure.

Die aus der Nitrosäure vom Schmp. 164° gewonnene Amidosäure krystallisirt aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Nadeln, die sich an der Luft leicht bräunen und bei 179—180° schmelzen. In Chloroform, Ligroïn und Benzol ist sie schwer löslich, leichter in Aethyl- und Methyl-Alkohol, am leichtesten in Aether.

Mit Basen bildet sie ebenso wie mit Säuren Salze. Von diesen ist das salzsaure Salz in starker Salzsäure schwer löslich, leicht dagegen in Wasser. Mit Magnesiumsulfat oder verdünnter Schwefelsäure fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates bei mässiger Concentration kein Sulfat aus (s. unten).

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}O_2N$.

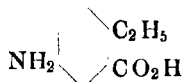
Procente: C 65.46, H 6.67, N 8.48.

Gef. » » 65.42, 65.10, » 7.00, 6.95, » 8.61, 8.46.

Um die Constitution der Säure zu ermitteln, erschien es am zweckmässigsten, sie durch Abspaltung von Kohlensäure in Amidoäthylbenzol überzuführen, dessen drei Formen sämmtlich bekannt sind. Da jedoch weder beim Schmelzen der Säure für sich, noch beim Erwärmen derselben mit concentrirter Salzsäure auf 180° , noch beim Erhitzen des trockenen salzsauren Salzes Kohlensäure entwich, blieb nur noch übrig, die Abspaltung mittels der alkalischen Erden zu versuchen.

Es wurde dazu eine gewogene Menge der Säure mit überschüssigem krystallisirtem, wasserhaltigem Baryt in feingepulvertem Zustande gemengt, zunächst der grösste Theil des Wassers über freiem Feuer in einer Schale vertrieben, und dann die erhaltene bröckliche Masse gepulvert in ein Retörtchen gebracht. Beim Destilliren ging mit geringen Mengen Wassers eine ölige Base über. Sie erwies sich als *p*-Amidoäthylbenzol; denn sie lieferte ein Acetylproduct vom Schmp. $93-95^\circ$. Dieser stimmt mit dem eines aus reinem *p*-Amidoäthylbenzol gewonnenen Präparates überein, während das *o*-Acetylamidoäthylbenzol bei $110-112^\circ$, das *m*-Acetylamidoäthylbenzol bei 25° schmilzt.

Demnach besitzt die in Rede stehende Amidosäure die Constitution



Dieselbe Säure! (s. die obige zweite Analyse) erhält man auch, wenn das später zu beschreibende Methylnitroptalid (1 g) mit 0.4 g rothem Phosphor und 4.2 cmm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) $2\frac{1}{2}$ Stunde auf $170-180^\circ$ erhitzt wird. Nach dem Erkalten war die Röhre mit einer grünlich-weisen, in Wasser ausserordentlich leicht löslichen Krystallmasse, dem Jodhydrat der Amidosäure, erfüllt, aus welchem die Säure durch Natriumacetat abgeschieden wurde. Sie ergab ebenfalls Acetyl-*p*-amido-*o*-äthylbenzol vom Schmp. $93-95^\circ$. Die Ausbeute betrug 23 pCt. des Methylnitroptalids.

2) *p*-Amido-*o*-äthylbenzoësäure.

Diese aus der Nitrosäure vom Schmp. 126° gewonnene Amidosäure, krystallisirt ebenfalls aus heissem Wasser, anscheinend in den-

selben Formen wie die isomere. Auch ihr Schmelzpunkt liegt bei derselben Temperatur (179—180°). Dagegen sind ihre Löslichkeitsverhältnisse etwas andere. In Benzol, Chloroform, Lignoïn ist sie zwar ebenfalls schwer löslich; doch wird sie von Aethyl- und Methyl-Alkohol leichter gelöst als die isomere. Auch das salzsaure Salz ist in starker Salzsäure leichter löslich als das der *m*-Amido-*o*-äthylbenzoëssäure, das Pikrat etwas schwerer. Am charakteristischsten ist das in Wasser sehr schwer lösliche Sulfat, das beim Vermischen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Magnesiumsulfat oder verdünnter Schwefelsäure als ein feines Pulver auskrystallisirt. Eine Verschiedenheit der Schmelzpunkte der Salze der beiden Isomeren konnte nicht festgestellt werden, da sich die Salze vor dem Schmelzen bräunten und zersetzten.

Die Analysen zeigten, obgleich die Säure wiederholt unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt war, ein Deficit von 0.6—0.7 pCt. Kohlenstoff.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}O_2N$.

Procente: C 65.46, H 6.67, N 8.48.

Gef. » » 64.91, 64.80, » 6.92, 6.87, » 8.63.

Die angegebene Constitution der Säure ($CO_2H : C_2H_5 : NH_2 = 1 : 2 : 4$) wird aus derjenigen der Nitrosäure, aus welcher sie dargestellt worden ist, gefolgert. Da die Constitution der letzteren nur indirect bewiesen ist, so wäre es erwünscht gewesen, die *m*-Stellung der Amidogruppe zur Aethylgruppe durch Spaltung der Säure in Kohlensäure und *m*-Amidoäthylbenzol nachzuweisen. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° blieb die Substanz jedoch unverändert, für sich erhitzt spaltete das salzsaure Salz ebenfalls keine Kohlensäure ab; beim Destilliren mit Baryt wurde zwar ein basisches Oel erhalten, aber nur in so kleinen Mengen, dass es nicht gelang, daraus ein charakterisirtes Derivat darzustellen.

o-Aethylbenzoëssäure und Halogene.

Beim Behandeln der geschmolzenen Aethylbenzoëssäure mit Brom in der Hitze bildeten sich kleine Harzmengen, im Wesentlichen blieb die Substanz unverändert. Auch bei Anwendung von Chlor statt des Broms erhielt man nach kurzer Einwirkungsdauer keine charakterisirten Producte. Erst als man bei ca. 200° längere Zeit Chlor hindurchleitete, entstand eine krystallinische Verbindung, die sich aus einer Mischung von 1 Vol.-Theil Eisessig und 1 Vol.-Theil Wasser umkrystallisiren liess und sich als das weiter unten beschriebene Tetrachlormethylphtalid vom Schmelzp. 90—91° (ber. für $C_9H_4O_2Cl_4$: 49.65, gef. 49.21 pCt. Cl) erwies.

Di-*p*-nitro-*o*-äthylbenzoylhydrazin,
(.NH.CO.C₆H₃C₂H₅NO₂)₂.

Diese Verbindung wurde bei einem Versuche, die Nitroäthylbenzoëssäure nach der Curtius'schen Methode¹⁾ in Amidoäthylbenzol zu verwandeln, an Stelle des erwarteten monosubstituirten Hydrazins erhalten bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Chlorid der *p*-Nitro-*o*-äthylbenzoëssäure. Die Hydrazinverbindung scheidet sich aus Amylalkohol als eine weisse lockere Masse ab, die, in Aethylalkohol schwer löslich, bei 245—245.5° unter Gasentwicklung schmilzt.

Analyse: Ber. für C₁₈H₁₈O₆N₂.

Procenta: N 14.51.

Gef. » » 14.40.

IV. Einige Derivate des α -Methylphtalids.

Zu den Oxyverbindungen der *o*-Aethylbenzoëssäure gehört das Methylphtalid, sofern es als Anhydrid der α -Oxy-*o*-äthylbenzoëssäure, CO₂H.C₆H₄.CH(OH)CH₃, anzusehen ist. Ein Silbersalz der letzteren ist bekannt. Die freie Säure kann man nach Gabriel erhalten²⁾, wenn man eine eiskalte Lösung von Methylphtalid in Natronlauge mit verdünnter kalter Salzsäure versetzt. Es scheiden sich dann beim Rühren mit dem Glasstab feine Kryställchen aus, die sich absaugen lassen und beim Trocknen an der Luft ein weisses Pulver bilden. Von einer Analyse muss man Abstand nehmen, da die Säure durch Wasserabgabe beständig an Gewicht verliert und allmählich unter Verflüssigung sich vollständig in Methylphtalid zurückverwandelt.

In seinen Eigenschaften zeigt es geringe Aehnlichkeit mit seinem niederen Homologen, dem Phtalid. Der Eintritt der Methylgruppe verändert den Charakter dieser so reactionsfähigen Verbindung erheblich.

Während das Phtalid durch Cyankalium leicht in Benzylcyanid-*o*-carbonsäure übergeführt wird, findet zwischen Methylphtalid und Cyankalium selbst bei 200° keine derartige Reaction statt. Durch Brom kann Phtalid quantitativ in Bromphtalid umgewandelt werden; auf das Methylphtalid wirkte Brom zwar bei höherer Temperatur auch ein, aber das gewonnene Product war zum grössten Theil verharzt, und nur schwierig konnten aus demselben durch Anrühren mit Amylalkohol kleine Mengen einer krystallinischen Verbindung abgeschieden werden, die aus Amylalkohol umkrystallisirt bei 114° schmolz, aber wegen der sehr kleinen Ausbeute sich nicht weiter untersuchen liess. Ebenso wenig konnte Methylphtalid zu einer Reaction mit Ammoniak gebracht werden. Als es auf 250° 1½ Stunden lang im Ammoniakstrome erhitzt und dann mit verdünnter

¹⁾ Diese Berichte 27, 778.

²⁾ Privatmittheilung.

Salzsäure durchgeschüttelt wurde, nahm die Salzsäure nicht die geringsten Spuren einer Base auf. Aus dem Phtalid entsteht unter diesen Umständen Phtalimidin. Ebenso erfolglos verlief ein Versuch, Methylphtalid durch 3stündiges Erhitzen auf 240—260° mit Anilin umzusetzen, während man aus Phtalid unter gleichen Bedingungen Phtalidanil erhält.

Auf directem Wege konnte also der Brückensauerstoff im fünfgliedrigen Seitenringe des Methylphtalids nicht durch die Imidgruppe ersetzt werden.

Ich versuchte nunmehr zu der betreffenden Verbindung, dem α -Methylphtalimidin, auf einem anderen Wege zu gelangen, nämlich in der Weise, dass ich an Phtalimidylessigsäure¹⁾, C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup C:CH.CO_2H \\ >NH \\ \diagdown CO \end{matrix}$,

zunächst H_2 anlagerte und dann Kohlensäure abspaltete.

Das Ziel wurde jedoch nicht erreicht, da sich bereits bei der Reduction der Phtalimidylessigsäure in saurer Lösung *o*-Acetophenon-carbonsäure, in alkalischer eine schwarzblaue, in Alkohol und Aether lösliche Masse bildete, wie auch schon Roser²⁾ gefunden hat.

Tetrachlormethylphtalid.

Nur in einem Falle gelang es, das Methylphtalid im 5-Ringe zu substituieren, nämlich als man durch das auf 200° erhitze Methylphtalid längere Zeit einen Chlorstrom hindurchstreichen liess, bis eine entnommene Probe beim Abkühlen erstarrte. Das dann erhaltene Product war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, Aceton, sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich und konnte aus 50procentiger Essigsäure umkrystallisirt werden. Es schmolz bei 90—91°. Die Analyse zeigte, dass Tetrachlormethylphtalid vorlag:

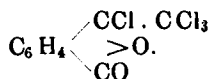
Ber. für $C_9H_4O_2Cl_4$.

Procente: C 37.76, H 1.40, Cl 49.65.

Gef. „ „ 37.54, „ 1.58, „ 49.78.

Der Körper löste sich nur bei andauerndem Kochen in Alkalien auf, wobei er in Chloroform und Phtalsäure gespalten wurde.

Hiernach enthält er keines der vier Chloratome im Benzolring, sondern besitzt folgende Constitutionsformel:

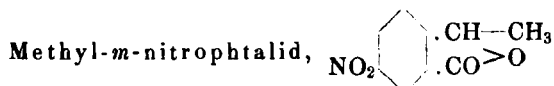


Dass er auch durch Einwirkung von Chlor auf *o*-Aethylbenzoesäure entsteht, ist bereits S. 2539 erwähnt.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1551.

²⁾ Diese Berichte 17, 2619.

Die Substanz ist jedenfalls identisch mit der von Zincke und Cooksey ¹⁾ aus Phtalylchloroessigsäure erhaltenen Verbindung vom Schmp. 93—94°.



Leichter als in den fünfgliedrigen Ring können in den Benzolkern des Methylphtalids Substituenten eingeführt werden, z. B. die Nitrogruppe. Man lässt eine Lösung von 2 g Methylphtalid in 8 ccm entrötheter rauchender Salpetersäure, zu der allmählich unter Kühlung 8 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzugegeben werden, so lange stehen, bis eine entnommene Probe auf Zusatz von Wasser ein schnell und völlig erstarrendes Oel liefert. Dann giesst man die Lösung in Wasser und krystallisirt die Fällung aus Alkohol um.

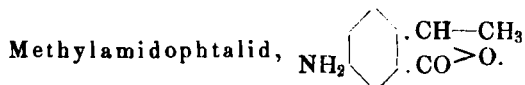
Das Methylnitrophtalid bildet kleine gelbliche Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 104° unter vorherigem Zusammensintern schmelzen und in Alkohol, Aether sowie Chloroform leicht, in Benzol schwer löslich sind. Die Ausbeute beträgt bis zu 95 pCt. des angewandten Methylphtalids.

Die Constitution der Verbindung ergibt sich aus der Beobachtung, dass sie mit Phosphor und Jodwasserstoff zu der oben erwähnten (*as*)-*m*-Amido-*o*-äthylbenzoesäure reducirt wird.

Analyse: Ber. für C₉H₇O₄N.

Procente: C 55.69, H 3.63, N 7.25.

Gef. » » 56.04, » 3.99, » 7.34.



Während bei der Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoff der 5-Ring im Methylnitrophtalid sich öffnete, blieb er erhalten, als man mit Zinn und Salzsäure, wie folgt, reducirt. Es wurde Zinn mit Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und in die stark Wasserstoff entwickelnde Flüssigkeit allmählich Methylnitrophtalid eingetragen. Nach erfolgter Auflösung entzinnte man die Flüssigkeit und dampfte sie auf dem Wasserbade ein; es krystallisirte das ziemlich schwer lösliche salzsaure Salz des Amidomethylphtalids aus, das aus der Lösung des Salzes durch Ammoniak oder festes Natriumacetat ausfiel. Ausbeute ist gering.

Das Methylamidophtalid besteht aus langen, weissen Nadeln, die bei 126—127° schmelzen, in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie in Säuren und Alkalien löslich sind.

¹⁾ Diese Berichte 23, Ref. 109.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_2N$.

Procente: C 66.26, H 5.52, N 8.59.

Gef. » » 66.09, » 5.77, » 8.33.

Von den Salzen der Base ist am charakteristischsten das schwerlösliche Chlorhydrat. Neigung zur Bildung von Doppelsalzen zeigt das Methylamidophtalid nur in geringem Grade. Das Goldsalz fällt ölig aus, ein Chloroplatinat ist schwer zu gewinnen.

479. C. A. Harper: Ueber einige Abkömmlinge des Isocumarins, Isocarbostyrils und Isochinolins.

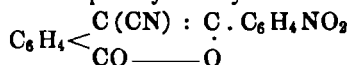
[Aus dem I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium]

(Eingegangen am 27. October.)

Wie Hr. Prof. S. Gabriel in diesen Berichten 27, 828 bereits angekündigt hat, habe ich unter Benutzung seiner Methode einige Versuche angestellt, durch Einwirkung der Chloride von *m*-Nitrobenzoesäure und *p*-Toluylsäure auf *o*-Cyanbenzylcyanid zu Derivaten des Isocumarins zu gelangen. Ich theile in Folgendem die Ergebnisse meiner Versuche kurz mit.

I. m-Nitrobenzoylchlorid und o-Cyanbenzylcyanid.

1. 3-*m*-Nitrophenyl-4-cyanisocumarin,



15 g *o*-Cyanbenzylcyanid, welches nach dem von Gabriel und Otto¹⁾ angegebenen Verfahren aus *o*-Cyanbenzylchlorid und Cyankalium bereitet worden war, werden mit 26 g *m*-Nitrobenzoylchlorid auf dem Wasserbade zusammen geschmolzen. Zu dieser Mischung fügt man 300 ccm 10-procentige Natronlauge allmählich unter tüchtigem Schütteln hinzu, wobei man die eintretende Erwärmung durch Kühlen mässigt. Nach kurzer Zeit fällt ein dicker, gelber Niederschlag aus, welcher sich beim Erhitzen in der alkalischen Flüssigkeit wieder auflöst. Zu der heissen Lösung setzt man einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure und lässt 5 Minuten kochen. Ein schwarzbrauner Niederschlag fällt aus, den man nach dem Erkalten filtrirt und erst mit verdünntem Ammoniak und dann mit Wasser auswäscht.

Bei 100° getrocknet und zweimal aus Eisessig umkrystallisirt, stellt das Product ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 210—211° dar. Unter dem Mikroskop zeigt es rhombische Formen. Es ist nur wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und

¹⁾ Diese Berichte 20, 2224.