

519. S. Gabriel und R. Stelsner:

Ueber die Farbbase  $(C_{15}H_{11}N)_x$  aus Benzylphtalimidin.

(Eingegangen am 24. November.)

Vor einigen Jahren hat der Eine <sup>1)</sup> von uns eine zinnoberrothe Base  $(C_{15}H_{11}N)_x$  beschrieben, welche prachtvoll fuchsinfarbene Salze bildet und aus dem Benzylphtalimidin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung hervorgeht. Nach der Analyse des Pikrats kommt ihr mindestens die Molekulargrösse  $(C_{15}H_{11}N)_2$  zu; im Uebrigen ist ihre Constitution noch unbekannt.

Wir haben einige Versuche mit jener Substanz ausgeführt, die wir trotz ihrer Unvollständigkeit mittheilen wollen, weil der Eine von uns verhindert ist, sich an der Untersuchung weiter zu betheiligen.

Das Ergebniss unserer Beobachtungen können wir dahin zusammenfassen, dass bei der Bildung der complicirten Base  $(C_{15}H_{11}N)_x$  aus dem Benzylphtalimidin  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH(CH_2 C_6H_5) \\ CO \end{smallmatrix} > NH$  ein Eingriff weder in die Phenylen- noch in die Phenyl-Gruppe erfolgt ist: denn es zeigte sich, dass die mit Salpetersäure, sowie mit Chlor erhaltlichen Umsetzungsproducte der Farbbase die genannten Gruppen noch intact enthalten.

I. Wirkung der Salpetersäure. Uebergiesst man die Farbbase mit ca. 10 Th. Salpetersäure ( $d = 1.4$ ), so erwärmt sich die Mischung, lässt nitrose Gase entweichen und scheidet ein braunes Oel ab; wenn die Reaction vorüber, erwärmt man das Ganze auf dem Wasserbade, bis eine nahezu klare gelbrothe Lösung entstanden ist. Wasser schlägt aus ihr ein braunes Oel nieder, welches bald zu einer Krystallmasse erstarrt, die aus Eisessig in citronengelben rhombischen Täfelchen vom Schmp.  $199^0$  anschiesst. Letztere bestehen nach Verhalten und Analyse:

Ber. für  $C_{15}H_{10}N_2O_3$ .

Procente: C 67.7, H 3.8.

Gef. » » 67.5, » 4.0.

aus Nitrobenzalphtalimidin,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow C : C(NO_2) \cdot C_6H_5 \\ \searrow CO \cdot NH \end{smallmatrix}$  <sup>2)</sup>.

II. Wirkung des Chlors. Die Farbbase wird in der 15fachen Menge heissen Eisessigs gelöst und durch die wieder erkaltete Flüssigkeit Chlorgas so lange geleitet, bis die tiefrothe Farbe einem hellen Gelbbraun Platz gemacht hat. Beim Eindampfen der Lösung bleibt ein hellgelber Firniss, der beim Anreiben mit Essigester ein weisses krystallinisches Pulver ergibt: dies wird auf Thon gestrichen und

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 20, 2865.<sup>2)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 18, 1262 (s. a. 2433—34).

durch Umkrystallisiren aus Eisessig in sternförmig gruppirten flachen Prismen gewonnen, welche sich leicht in Alkohol sowie in Essigester lösen und bei  $197^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen; sie besitzen die Formel  $C_{15}H_{11}NCl_2O_2$ . (Analyse s. u.)

Da die Farbbase aus Benzylphthalimidin hergestellt, und letzteres durch Reduction und Wasserabspaltung aus dem  $\alpha$ -Desoxybenzoïn-carbonsäureamid  $C_6H_5CH_2CO C_6H_4CONH_2$  <sup>1)</sup> bereitet wird, so versuchten wir, ob sich dieselbe Chlorverbindung direct durch Einwirkung von

#### Chlor auf Desoxybenzoïn-carbonsäureamid

würde erzeugen lassen. Dies ist thatsächlich der Fall: man braucht nur eine Lösung des Amids (3 g) in Eisessig (15 ccm) mit Chlor gesättigt über Nacht stehen zu lassen, um reichliche Mengen (2.6 g) von Krystallen sich abscheiden zu sehen, die mit der obigen Chlorverbindung  $C_{15}H_{11}NCl_2O_2$  identisch sind. (S. Analyse II.)

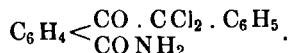
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{11}NCl_2O_2$ .

Procente: C 58.4, H 3.6, N 4.6, Cl 23.1.

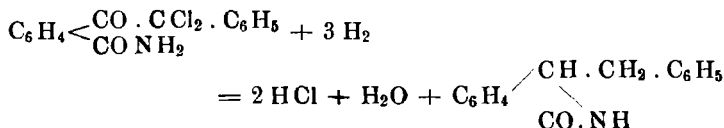
Gef. » » 58.2, » 3.6, » 4.4, » I. 23.4, II. 23.2.

Die Verbindung ist also aus dem Amid  $C_{15}H_{13}NO_2$  durch Austausch zweier Wasserstoffatome gegen zwei Chloratome hervorgegangen; letztere haften nun, wie die weiter unten mitgetheilten Umsetzungen erkennen lassen, weder im Phenyl noch im Phenylen, sondern an dem mit Phenyl verknüpften Kohlenstoffatom, so dass die Verbindung anzusprechen ist als

$\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -desoxybenzoïn-*o*-carbonsäureamid,



1. Durch einstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird das chlorirte Amid nach der Gleichung:

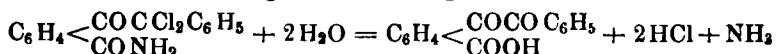


zu Benzylphthalimidin reducirt.

2. Wenn man 2 g des Körpers  $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$  mit je 3 ccm Eisessig und Salzsäure ( $d = 1.19$ ) im Rohr 2 Stunden lang auf  $140^{\circ}$  erhitzt, so scheidet sich aus der selbst bei milder Wärme noch klaren Flüssigkeit während des Erkaltes zunächst Salmiak und dann ein gelbes Oel aus, das sich auf Zusatz von Wasser vermehrt und krystallinisch erstarrt. Die gelbe Krystallmasse schiesst aus Eisessig

<sup>1)</sup> S. Gabriel. *Monatsh. Chem.* 18, 2434—35.

in citronengelben Prismen an, die sich in Ammoniak lösen, chlorfrei sind und bei 141—142° schmelzen; lässt man die gelben Krystalle über Nacht in der Eisessigmutterlauge stehen, so verwandeln sie sich in völlig farblose Prismen, die indess schon bei 115—120° (langsamer bei 100°) in die gelbe Modification zurückgehen. Hiernach liegt also die Benzil-*o*-carbonsäure,  $C_6H_5COCOC_6H_4CO_2H$ , von Graebe und Juillard <sup>1)</sup> vor, welche in 2 Modificationen, einer farblosen und einer gelben, auftritt und im vorliegenden Falle aus dem Chlorkörper  $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$  nach folgender Gleichung entstanden ist:



3. Die Einwirkung von Alkali auf Dichlordesoxybenzoïn-carbonsäureamid,  $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$ , führt je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Producten, von denen wir die folgenden nachgewiesen und isolirt haben.

Der Chlorkörper löst sich beim Schütteln mit 10procentiger Kalilauge unter Selbsterwärmung zu einer gelben Flüssigkeit (A) auf; durch Salmiak oder Kohlensäure fällt aus dieser Lösung ein Gerinnsel, welches aus Eisessig in kurzen halogenhaltigen Prismen anschiesst, bei 197° unter Schäumen schmilzt und daher anscheinend regenerirtes Amid,  $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$ , darstellt; wird aber die Lösung (A) gekocht, so färbt sie sich dunkelgelb, entwickelt Ammoniak und Geruch nach Benzaldehyd, während sich gleichzeitig gewisse Mengen von Krystallen abscheiden; die davon abfiltrirte Mutterlauge giebt mit Salzsäure eine krystallinisch erstarrende Emulsion, in welcher Benzoëssäure (durch Sublimation auf dem Wasserbade) und Phtalsäure (durch die Fluoresceïnreaction) nachweisbar waren.

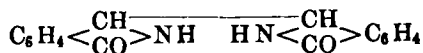
Löst man andererseits den Chlorkörper,  $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$ , (10 g) in 140 ccm Normalkali unter Schütteln auf, so scheidet sich aus der gelben Lösung beim gelinden Erwärmen (bis ca. 60°) ein gelbliches Krystallpulver (2.2 g) ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in Nadeln anschiesst, bei ca. 275° zu sintern beginnt, bei 280—281° unter Schäumen schmilzt, in kochendem Alkohol sich auflöst und aus seiner Lösung in heisser 20procentiger Salzsäure durch Wasserzusatz als Krystallpulver wieder ausfällt. Die angegebenen Eigenschaften sowie die Analysen:

Ber. für  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 72.7, H 4.6, N 10.6.

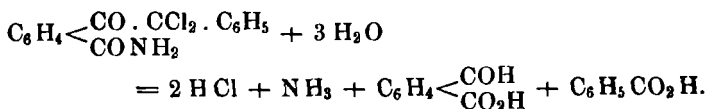
Gef. » » 72.6, 72.6, » 4.8, 4.7, » 10.7.

deuten darauf hin, dass Dihydrodiphtalyldiimid,



<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2003.

vorliegt, welches nach G. Liebermann und A. Bistrzycki<sup>1)</sup> aus Phtalaldehydsäure und methylalkoholischem Ammoniak entsteht und bei 284° unter Zersetzung schmilzt. Die Bildung des Diimids dürfte auch im vorliegenden Falle auf intermediär entstandene Phtalaldehydsäure zurückzuführen sein, welche das der Benzoësäure entsprechende Spaltstück des chlorirten Amids repräsentirt:



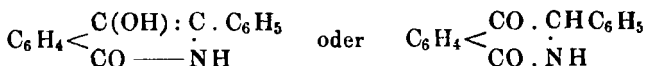
Verrührt man endlich das chlorirte Amid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Cl}_2$ , (5 g) mit 15 ccm 33procentiger Kalilauge bis zur Lösung, so dass die freiwillige Erwärmung nicht über 50° steigt, verdünnt man alsdann nach dem Erkalten die Lösung und sättigt mit Kohlensäure, so fällt ein gelblicher pulveriger Niederschlag (1 g), welcher aus Eisessig in gelblichen sechsseitigen Blättchen anschießt; diese sintern von ca. 230° an, schmelzen bei 262—263°, lösen sich in fixem Alkali, nicht in Ammoniak, zu einer gelben Flüssigkeit, aus der durch mehr Kali ein Kaliumsalz in citronengelben Nadeln ausfällt. Nach diesen Eigenschaften sowie auf Grund der Analysen:

Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .

	Procente: C 76.0,	H 4.6,	N 5.9.
Gef.	» » 75.8, 75.3,	» 4.9, 5.1,	» 5.9.

liegt ein Körper  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  vor, der zweifellos mit dem bei der Reduction des Nitrobenzalphtalids entstehenden Nebenproduct<sup>2)</sup>,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , vom Schmp. 255—257° identisch ist.

Wie diese Substanz, für welche früher vorläufig die Formeln:



aufgestellt worden sind, aus dem Chlorkörper  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Cl}_2$  hervorgeht, müssen spätere Versuche lehren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 540.

<sup>2)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 20, 2867.