

dampf behandelt. Das Destillat zeigte mit Chlorkalk Anilin-Reaktion. Der Rest des Filtrats wurde mit Benzaldehyd geschüttelt. Das sich ausscheidende Kondensationsprodukt erwies sich als [Benzyliden-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 (III.).

[(Phenylimino-methoxy-methyl)-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4.

2.9 g (10 MM) Dibenzhydrazidazid wurden mit 100 ccm Methylalkohol 16 Stdn. auf 100° erhitzt. Aus der von geringen Mengen unveränderten Azids getrennten Lösung schieden sich nach Einengen 2.3 g (8 MM) des Isobarnstoffs ab. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: rhombische Täfelchen, die bei 157° schmelzen.

0.1491 g Sbst.: 0.3351 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 30.6 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₅H₁₄ON₆. Ber. C 61.22, H 4.76, N 28.57.

Gef. » 61.15, » 4.95, » 28.51.

Nicht in Wasser, ziemlich in Äther und Alkohol löslich. Aus Alkohol durch Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, tritt auf Zusatz von Natronlauge, nicht von Sodalösung, Auflösung ein.

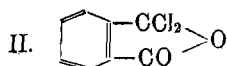
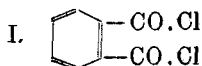
Heidelberg, Chem. Institut d. Univ., 20. März 1922.

153. Julius v. Braun und Wilhelm Kaiser: Zur Kenntnis der beiden isomeren Phthalylchloride.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. März 1922.)

Vor 10 Jahren¹⁾ hat Erwin Ott in einer schönen Untersuchung gezeigt, daß das gewöhnliche Phthalylchlorid, für welches früher schon aus der Lichtbrechung²⁾ und der Absorption im Ultraviolett³⁾ mit ziemlicher Sicherheit die symmetrische Formel (I.) abgeleitet werden konnte, durch Behandlung mit Aluminiumchlorid in eine isomere Modifikation übergeführt werden kann. Ein Vergleich der Molekularvolumina ergab für die altbekannte Modifikation eine Bestätigung der symmetrischen Formel, für die neuentdeckte blieb demnach nur die unsymmetrische (II.) übrig.

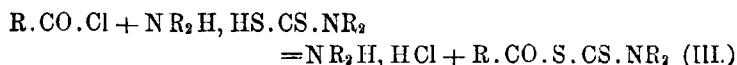


¹⁾ A. 392, 245 [1912]. ²⁾ J. W. Brühl, B. 40, 897 [1907].

³⁾ J. Scheiber, A. 389, 121 [1902]; B. 45, 2252 [1912].

Chemische Unterschiede konnte Ott zwischen den beiden Formen nicht finden, bis auf die Tatsache, daß II. mit Anilin und mit Methylalkohol langsamer als I. reagiert. Die Produkte der Umsetzung sind aber in beiden Fällen genau dieselben. Eine weitere Verschiedenheit fand vor wenigen Wochen, als unsere eignen Versuche sich schon dem Abschluß näherten, Pfeiffer¹⁾, welcher feststellen konnte, daß das unsymmetrische Chlorid mit Guajacol und Acenaphthen genau so wie das Phthalid keinerlei Farbreaktionen zeigt, während die symmetrische Form ähnlich dem Phthalaldehyd damit grünstichig gelbe Lösungen gibt, in denen man wohl die Gegenwart von — bis jetzt allerdings nicht isolierten — chinhydron artigen Additionsverbindungen annehmen kann.

Der Wunsch, prägnantere Unterschiede in bezug auf stoffliche Umsetzungen der beiden Phthalylchloride ausfindig zu machen, hat uns veranlaßt, auf eine Reaktion zurückzugreifen, welche der eine von uns vor längerer Zeit als für den normalen Säurechlorid-Komplex $-C(:O).Cl$ äußerst charakteristisch erkannt hat²⁾: das ist die selbst bei starker Abkühlung schnell verlaufende Umsetzung mit dithiocarbaminsauren Salzen. Sie geht nach der Gleichung:

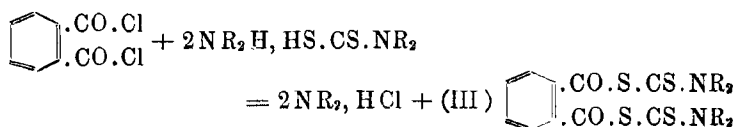


unter Bildung intensiv gelb gefärbter Produkte vor sich, die — falls das Ausgangssäurechlorid der aliphatischen Reihe angehörte — sofort weiter nach der Gleichung:



zerfallen, während sie bei aromatischen Säuren einige Zeit beständig sind und erst allmählich unter Herausspaltung von Schwefelkohlenstoff Säureamide bilden.

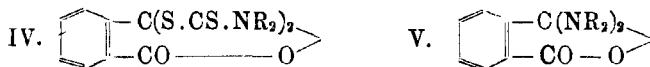
Von den Phthalylchloriden konnte wohl nach allen bisherigen Erfahrungen gesagt werden, daß die symmetrische Form mit größter Wahrscheinlichkeit nach der Gleichung:



reagieren und tiefgelbe schwefelhaltige Produkte (III.) von wenigstens vorübergehender Beständigkeit liefern würde. Darüber, wie sich die isomere Form verhalten würde, war, wenn nicht mit Sicherheit, so doch mit einiger Wahrscheinlichkeit zu sagen: 1. daß primär aus

¹⁾ B. 55, 413 [1922]. ²⁾ B. 36, 3520 [1903].

ihr Verbindungen vom Typus IV. entstehen, 2. daß diese wegen der



Abwesenheit des Komplexes $-C(:O).S.C(:S)-$ gar nicht oder nur ganz schwach farbig sein und 3. daß sie ganz außerordentlich leicht sich weiter zersetzen würden: denn da die Labilität eines Moleküls $R.CO.S.CS.NR_2$, wie früher gezeigt wurde, zweifellos auf seine unsymmetrische Struktur zurückgeführt werden muß, so dürfte ein noch unsymmetrischer gebautes Molekül IV. eine größere Zerfallstendenz zeigen. Als Produkte dieses Zerfalls waren neben Schwefelkohlenstoff zunächst die unsymmetrischen Phthalamide V. zu erwarten, die sich aber sofort in die bekannten symmetrischen Amide umlagern mußten.

Mit einem Wort: beim unsymmetrischen Phthalylchlorid war zu erwarten, daß daraus selbst unter vorsichtigsten Arbeitsbedingungen ohne besondere Farberscheinungen Phthalamide, beim symmetrischen Phthalylchlorid, daß aus ihm tief gelb gefärbte Phthalyl-dithio-urethane entstehen würden. Mit dieser Erwartung stimmten nun unsere Versuche ganz ausgezeichnet; sie bilden demnach eine, wie wir glauben, sehr erwünschte chemische Ergänzung des bisher auf physikalischem Wege für die Konstitution der Chloride der Phthalsäure beigebrachten Beweismaterials.

Beschreibung der Versuche.

Das für unsere Versuche erforderliche *symm.* Phthalylchlorid wurde in der altbekannten Weise bereitet und mittels Aluminiumchlorids in die von Ott beschriebene Modifikation vom Schmp. 84° übergeführt. Als Komponenten für die dithiocarbaminsauren Salze kamen einerseits Dimethylamin, andererseits Piperidin in Anwendung.

Löst man Piperidin (2 Mol) in der etwa 7-fachen Menge Wasser, setzt unter guter Kühlung und gutem Schütteln tropfenweise Schwefelkohlenstoff (1 Mol) zu und läßt — wiederum unter gutem Schütteln — zu der eisgekühlten Suspension des piperidyl-dithiocarbaminsauren Piperidins, $C_5H_{10}:N.CS.SH$, $NH:C_5H_{10}$, *symm.* Phthalylchlorid (0.5 Mol) langsam zutropfen, so tritt vom ersten Augenblick an eine lebhaft gelbfärbung des vorher farblosen Niederschlags auf, und er nimmt allmählich eine klebrige Beschaffenheit an. Man schüttelt noch einige Minuten unter dauernder guter Kühlung, gießt die wäßrige Lösung, in der sich nur salzsaures Piperidin nachweisen läßt, vom Bodensatz ab und zerreibt diesen mit kaltem Alkohol: während der sich gelb färbende Alkohol nur wenig von dem darin schwer löslichen primären Umsetzungsprodukt, dem *N*-Piperidyl-*S*-phtha-

lyl-dithiourethan, $C_5H_{10}N.CS.S.CO.C_6H_4.CO.S.CS.NC_5H_{10}$, aufnimmt und im wesentlichen dessen Zerfallsprodukte herauslöst, bleibt das geschwefelte Urethan schon nach einmaligem Zerreiben ziemlich rein zurück. Es ist außer in Alkohol auch in Äther in der Kälte wenig löslich, wird aber leicht von Chloroform aufgenommen und kann daraus mit Alkohol als feines Pulver von leuchtend gelber Farbe und vom scharfen Schmp. 123° gefällt werden.

0.1061 g Sbst.: 0.2655 g CO_2 , 0.0500 g H_2O . — 0.1126 g Sbst.: 6.1 ccm N (19° , 756 mm).

$C_{20}H_{24}O_2N_2S_4$. Ber. C 53.06, H 5.36, N 6.19.

Gef. » 53.31, » 5.14, » 6.32.

Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 20–25%. Die Verluste sind durch den außerordentlich labilen Bau der Verbindung bedingt, der in der Wärme in wenigen Augenblicken, langsam aber auch schon in der Kälte zu einer Spaltung in Schwefelkohlenstoff und *N,N'*-Dipiperidyl-phthalamid, $C_5H_{10}N.CO.C_6H_4.CO.NC_5H_{10}$, führt.

Überläßt man die Verbindung sich selber, so sinkt schon nach kurzer Zeit der Schmelzpunkt auf 100° , dann auf 90° , und allmählich macht sich ein Erweichen bemerkbar. Schüttelt man sie kurze Zeit mit Äther, filtriert vom Ungelösten und läßt die anfangs gelb gefärbte Lösung verdunsten, so verblaßt die Farbe, und man erhält einen fast farblosen, fast schwefelfreien Rückstand, der sich im wesentlichen als das unten beschriebene Amid erweist. Übergießt man sie mit Alkohol und wärmt an, so geht sie spielend leicht in Lösung, es entweicht Schwefelkohlenstoff, und wenn man den Alkohol abdunstet, so hinterbleibt in der berechneten Menge ein dickes Öl, das beim schnellen Überdestillieren im Vakuum sich bei etwa 250° unzersetzt verflüchtigt und als Dipiperidyl-phthalamid erweist.

0.1503 g Sbst.: 12.6 ccm N (20° , 740 mm).

$C_{18}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.34.

Das neue Amid ist außerordentlich krystallisationsträge und pflegt ohne Impfen viele Wochen lang ölig zu bleiben. Kühlt man es mit flüssiger Luft ab, so erstarrt es ziemlich schnell zu einer harten Krystallmasse vom Schmp. $52-54^\circ$. Es erweist sich identisch mit einem Präparat, das wir aus Piperidin und Phthalylchlorid nach der Methode von Schotten-Baumann bereiteten.

Einen genaueren Einblick in den quantitativen Verlauf der Reaktion zwischen piperidyl-dithiocarbaminsaurem Piperidin und *symm.* Phthalylchlorid kann man gewinnen, wenn man die Umsetzung statt bei Gegenwart von Wasser in trockenem Äther vor sich gehen läßt. Wenn man z. B. eine eiskalte ätherische Lösung von 3.4 g Piperidin (0.04 Mol) in 10 ccm Äther mit 1.5 g CS_2 (0.02 Mol) in 10 ccm Äther langsam vermischt und zu dem entstehenden Brei von Dithiocarbamat 2 g (0.01 Mol) Phthalylchlorid, gelöst

in 20 ccm Äther unter guter Kühlung und gutem Schütteln zutropfen läßt, wobei natürlich sofort starke Gelbfärbung der Flüssigkeit und des Niederschlages eintritt, und nach weiterem 1-stündigem Schütteln bei 0° absaugt, so bekommt man einen Rückstand, dem mit eiskaltem Wasser die berechnete Menge (2.4 g = 0.02 Mol) Piperidin-Chlorhydrat entzogen werden kann, während über 1 g Dithio-urethan zurückbleibt. Der Rest befindet sich teils in unveränderter, teils in bereits zersetzter Form im gelben ätherischen Filtrat, dessen Farbe beim Eindunsten verblaßt und welches dann 2.2 g des fast schwefelfreien Amids hinterläßt.

Ganz anders sind die Erscheinungen, wenn man das *unsymm.* Phthalylchlorid verwendet. Auch sie lassen sich am bequemsten bei Gegenwart von Äther verfolgen. Nimmt man z. B. die vorhin erwähnten Mengen, so wird durch das Chlorid nur eine ganz schwache Gelbfärbung der Flüssigkeit bedingt: der Niederschlag bleibt farblos, wird aber pulvriger. Saugt man nach 1-stündigem Schütteln in Eis ab, so wiegt der Rückstand nur 2.3 g (ber. 2.4 g) und erweist sich als analysenreines Piperidin-Chlorhydrat; aus dem Filtrat bleibt die genau berechnete Menge (3 g) *N,N'*-Dipiperidyl-phthalamid zurück. Die geringe Gelbfärbung dürfte vielleicht darin ihre Ursache haben, daß aus dem in den ersten Augenblicken gleich entstehenden salzsauren Piperidin durch Hydrolyse eine Spur Chlorwasserstoff gebildet wird und dieser einen kleinen Bruchteil des nach Otts Beobachtungen gegen HCl so empfindlichen unsymmetrischen Phthalylchlorids in die symmetrische Form umlagert.

Die Beobachtungen am dimethyl-dithiocarbaminsauren Dimethylamin decken sich ganz mit den an den Piperidin-Derivaten gesammelten.

1.8 g Dimethylamin (0.04 Mol) und 1.5 g CS₂ (0.02 Mol) in Äther gaben mit 2 g *symm.* Phthalylchlorid (0.01 Mol) unter tiefer Gelbfärbung der Flüssigkeit und des festen farblosen Salzes einen gelben, ätherunlöslichen Körper (2.8 g), dem mit Wasser 1.6 g = 0.02 Mol Dimethylamin-Chlorhydrat entzogen wurden. Der leuchtend gelbe Rückstand, dessen Menge 1.2 g = 30% der Theorie betrug, zeigte ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Piperidin-Verbindung und wurde aus Chloroform durch Füllen mit Alkohol als feines, gelbes Pulver erhalten. Der Schmelzpunkt des reinen *N*-Dimethyl-*S*-phthalyl-dithiourethans, (CH₃)₂N.CS.S.CO.C₆H₄.CO.S.CS. N(CH₃)₂, liegt bei 107°.

0.02015 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 746 mm). — 0.0973 g Sbst.: 0.2423 g BaSO₄.

C₁₄H₁₆O₂S₄N₂. Ber. N 7.52, S 34.43.
Gef. » 7.66, » 34.20.

Beim Liegen, beim Verdunsten der ätherischen Lösung, bei kurzem Aufkochen der alkoholischen Suspension verwandelt sich die Verbindung unter Schwefelkohlenstoff-Abgabe in *N,N'*-Tetramethyl-phthalamid, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, das im Vakuum sich auch unzersetzt verflüchtigt, schnell zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt und bei $121-122^\circ$ schmilzt.

0.1612 g Sbst.: 18.0 ccm N (17° , 743 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 12.73. Gef. N 12.80.

Es kann natürlich auch direkt aus Dimethylamin, Natronlauge und Phthalylchlorid dargestellt werden.

Das gelbe ätherische Filtrat vom salzsauren Dimethylamin und Dithio-urethan verblaßte beim Eindunsten und hinterließ 1.5 g, d. h. etwa 70% der Theorie fast reinen Amids.

Wiederholt man denselben Versuch mit dem *unsymm.* Chlorid, so tritt nur eine ganz schwache Gelbfärbung auf. Der äther-unlösliche Teil erweist sich als reines Dimethylamin-Chlorhydrat, beim Verdunsten des Äthers bleibt in theoretischer Menge Tetramethyl-phthalamid zurück.

154. B. Homolka: Über Krokonsäure und Leukonsäure.

(Eingegangen am 27. März 1922.)

Während die Konstitution der sechsgliedrigen Verbindungen aus der Reihe der sogenannten »Kohlenoxyd-Kaliumverbindungen« (Hexaoxy-benzol, Tetraoxy-chinon, Dioxy-dichinoyl und Trichinoyl) durch die Arbeiten von Nietzki¹⁾ und seinen Schülern als restlos aufgeklärt zu betrachten ist, trifft dies bei dem Endgliede der Reihe, der Krokonsäure, sowie bei der ihr nahestehenden Leukonsäure nicht zu. Zwar machen es die Ergebnisse der Nietzkischen²⁾ Untersuchungen sehr wahrscheinlich, daß diesen beiden Säuren ein fünfgliedriges Kohlenstoff-Ringsystem zugrunde liegt, ein schlüssiger Beweis dafür liegt jedoch bisher nicht vor, nachdem es weder gelungen ist, eine von den beiden Säuren zu wohl definierten Spaltungsprodukten abzubauen, noch aus solchen aufzubauen. Der glatte, oxydative Abbau der Krokonsäure zu Kohlensäure gestattet natürlich keinen theoretischen Rückschluß.

Ein willkommenes Mittel zur Beantwortung der Frage über die Konstitution der Krokon- und Leukonsäure bietet nun das Verhalten der letzteren gegenüber kohlen-sauren Alkalien. Nietzki konnte die Angabe von Will³⁾, daß beim Vermischen einer Leukonsäure-Lösung mit Sodalösung unter vorübergehender Purpurrot-Färbung ein weißer Niederschlag entstehe, bestätigen, hat aber den Verlauf dieser auf-

¹⁾ B. 18, 507, 1837 [1885]. ²⁾ B. 19, 302 [1886]. ³⁾ A. 118, 185 [1861].