

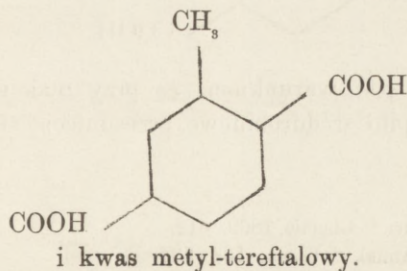
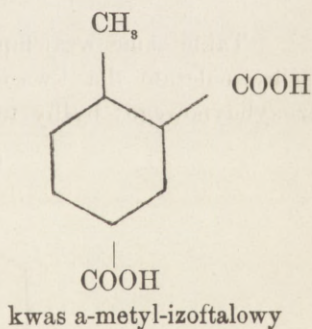
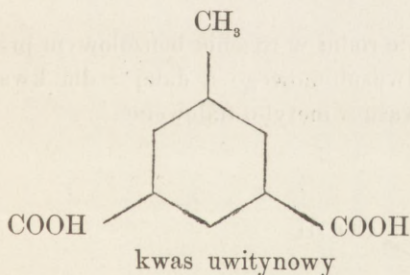
# O kwasie a-metyl-o-ftalowym.

Napisał

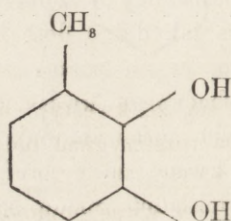
Stefan Niementowski.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału 20 Listop. 1891; ref. czł. Radziszewski.

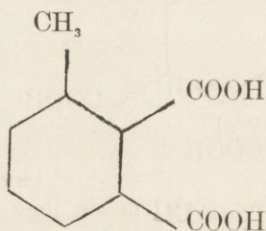
Wiadomości, które posiadamy o izomerycznych kwasach dwuzasadowych szeregu toluolu, są jak dotąd dość luźne i szczupłe. Szczególniej uderzyć musi każdego, że nie znamy żadnego z homologów najlepiej w szeregu benzolu zbadanego kwasu o-ftalowego. Kwasy składu  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH})_2$ , których opisy znajdują się w literaturze, uważać należy jako metylowane kwasy izo- i tereftalowe. Dla trzech z nich wzory budowy są nawet dokładnie znane, są to mianowicie:



Prócz tych trzech znajdują się jeszcze wzmianki o dwu innych kwasach, t. j. Irelana o kwasie toluylendwukarbonowym<sup>1)</sup> i Senhofera o kwasie izoxylydynam<sup>2)</sup>. O pierwszym z krótkiej notatki Irelana nie wiele dowiedzieć się można, gdyż cały opis ogranicza się do podania, że z rozczyńców soli kwasy mineralne wydzielają go w kłęczkach. — O wiele dokładniejszym i ściślejším był Senhofer. Nie podaje on wprawdzie wzoru budowy swego kwasu, lecz opisał przynajmniej jego własności i zachowanie się wobec rozmaitych odczynników. Otrzymał go stapiając sól potasową kwasu  $\gamma$ -toluoldwusulfonowego z mrówkanem sodowym. Z tego samego kwasu  $\gamma$ -toluoldwusulfonowego powstaje przy stapianiu z wodnikiem potasowym obok kwasu salicylowego, nowy dwuoksytoluol, który Senhofer ochrzcił mianem izoorecyny. Z sześciu teoretycznie możliwych dwuoksytoluoli poznano po dzień dzisiejszy dla pięciu wzajemne położenie grup hydroksylowych i metylowej w rdzeniu benzolowym. Dla szóstego, którym właśnie jest izoorecyna Senhofera, pozostaje jako jedyny i ostatni wzór budowy



Takie same wzajemne położenie rodni w rdzeniu benzolowym przyjąłoby należało dla kwasu  $\gamma$ -toluoldwusulfonowego a dalej i dla kwasu izoxylydynamowego; byłyby to wzór kwasu  $\nu$ -metylo-ftalowego

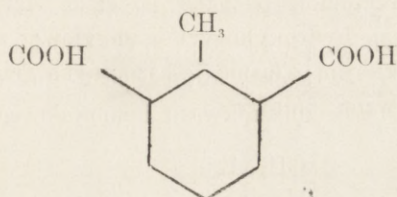


wszystko to jednak pod warunkiem, że przy reakcjach, które się tu odbywały nie nastąpiło śródrobinowe przesunięcie się rodni.

<sup>1)</sup> Irelan: Zeitschr. f. Chemie 1869. 612.

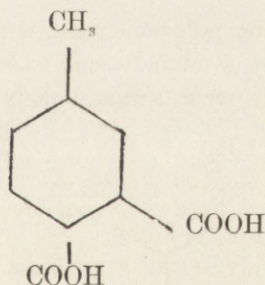
<sup>2)</sup> C. Senhofer: Annal. f. Chem. 164. 134.

Tymczasem jest rzeczą powszechnie wiadomą, że przy tych wszystkich reakcjach, które się odbywają pod wpływem stopionego wodoru potasowego, powstają bardzo często zmiany we wzajemnem położeniu rodni podstawiających atomy wodoru rdzenia benzolowego. Z tego też powodu wypowiedziane wyżej zapatrywania nie wychodzą po za granicę zwykłych przypuszczeń. Przeciw przyjętej tam budowie kwasu izoxyli-dynowego przemawiają jeszcze: jego wysoki punkt topliwości i niemożność przemiany w bezwodnik kwasowy. Fakty te zdają się nawet za tem przemawiać, że położenie rodni w kwasie izoxyli-dynowym i  $\gamma$ -toluol-dwusulfonowym jest różnem od położenia rodni w izoreynie, a w takim razie dla kwasu Senhofera pozostałby jedynie wzór budowy kwasu  $\nu$ -metyl-izoftalowego:



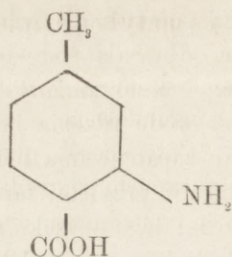
Z powyższego okazuje się, że kwestyję budowy kwasu izoxyli-dynowego będzie można dopiero rozstrzygnąć na podstawie ściślejszych badań doświadczalnych

Drugi teoretycznie możliwy kwas homo-o-ftalowy

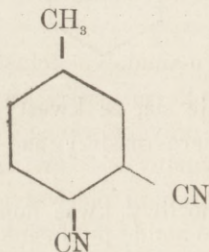


był dotychczas także nieznan. Zająłem się jego otrzymaniem a do celu tego posłużyły mi materyjały dawniej przygotowane, przy własnych badaniach nad kwasem m-h-antranilowym i jego pochodniami.

Jeszcze przed czterema laty, gdy pracowałem z p. Bronisławem Rożańskim nad kwasem o-nitro-p-toluyłowym, usiłowałem przeprowadzić za pomocą reakcji Sandmeyera, jego produkt redukcji, tj. kwas m-h-antranilowy



w kwas o-sin-p-toluyłowy. Pomimo różnorodnych warunków, pod jakimi wówczas operowałem nie mogłem w ten sposób dojść do celu, z powodu, że dwuazowiażek kwasu m-homo-antranilowego ulega bardzo łatwo zamianie na kwas m-homo-salicyłowy<sup>1)</sup>. W jesieni r. 1888, kiedy jeszcze byłem zajęty tą pracą, ukazała się w Sprawozdaniach berlińskiego Towarzystwa chemicznego publikacja p. G. Glocka: „Ueber Phenylenp-diacetimidoäther“<sup>2)</sup>, w której autor opisuje między innymi sposób otrzymywania i własności sinku kwasu homoftalowego



W mniemaniu, że może p. Glock zechce rozszerzyć badania swoje także na kwas homo-ftalowy, odpowiadający temu sinkowi, wstrzymałem moje doświadczenia pod tym względem; gdy jednak w ciągu następnych lat trzech nie więcej w tym przedmiocie nie ogłosił, powróciłem w roku bieżącym do dawnego tematu. Ponieważ zmydlenie sinku nie nastęczało żadnych wyjątkowych trudności, a otrzymanie dalszych pochodnych kwasu a-metyl-o-ftalowego było tylko kwestyją czasu, przeto już obecnie mogę przedłożyć Akademii dotychczasowe wypadki mojej pracy.

<sup>1)</sup> St. Niementowski i Br. Rożański: Rozprawy Wydziału matem.-przyr. Akad. Umiej. XIX. 268.

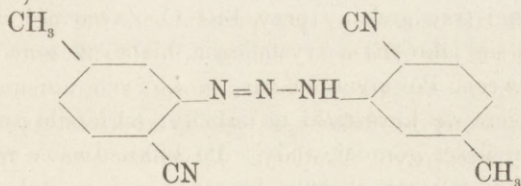
<sup>2)</sup> G. Glock: Ber. d. chem. Ges. XXI. 2659.

## Kwas a - metyl - o - ftalowy.

Przygotowywałem sobie o-amido-p-tolunitril, który mi służył do otrzymywania sinku kwasu homoftalowego z o-nitro-p-tolunitrilu działaniem cyny i kwasu solnego. Cały sposób przeprowadzenia tej reakcji opisałem dokładnie w jednej z moich poprzednich prac <sup>1)</sup>.

O zamianie o-amido-p-tolunitrilu na sinek kwasu homoftalowego wyraża się p. Glock w swej pracy jak następuje: Das Amidotolunitril wurde mittelst Salzsäure und Kaliumnitrit in das Salzsäure Diazosalz verwandelt und allmählich einer heissen Kupfercyanür - Cyankaliumlösung zugesetzt. Es schied sich hierbei ein dunkel gefärbter Körper aus, der zur Reinigung der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde. Nur ein kleiner Theil desselben ging mit den Wasserdämpfen über, ein anderer Theil bleibt als harzige Masse ungelöst in dem Kolben zurück etc.“ Ponieważ cały ten opis jest bardzo pobieżnym i o przebiegu reakcji nie daje należytego wyobrażenia, przeto zdaje mi się, że nie będzie rzeczą zbyteczną, jeśli się z czytelnikiem podzielę doświadczeniami pod tym względem zebranymi,

Zawieszałem 13.2 gr. o-amido-p-tolusinku dokładnie sproszkowanego w 400 cm. wody i 15.2 cm. sześć. kwasu solnego, cięż. gat. 1.20. Do roztworu w ten sposób przygotowanego dodawałem następnie w małych partyjach drugi, otrzymany z 7 gr. azotynu sodowego w 40 cm. sześć. wody. Zaraz przy wlewaniu pierwszych kropli azotynu sodowego do roztworu chlorowodoru o-amido-p-tolusinku, powstaje silnie ceglasto-czerwono zabarwiony kłaczkowaty osad, który jednak staje się jasno-żółtym w miarę tego, jak działanie ma się ku końcowi. Jak umyślnie w tym celu podjęte badania okazały, związek nowy jest diazoamido-p-tolunitrilem, składu



Tworzy on się zawsze przy diazotowaniu o - amido - p - tolunitrilu wprawdzie w zmiennych ilościach, niespadających jednak prawie nigdy poniżej 60% użytego do diazotowania amidosinku. Jedynie w tych przypadkach, w których działa się w roztworach bardzo silnie ukwaszonych,

<sup>1)</sup> Stefan Niementowski: Rozpr. Wydz. mat. przyr. XIX. 283.

tworzenie się dwuazoamidozwiązku ustępuje na drugi plan; przy otrzymaniu sinku homoftalowego z wybiegu tego skorzystać nie mogłem, z powodu, że nadmiar kwasów rozłożyłby sinek miedziawo-potasowy. Ponieważ diazoamido-p-tolunitril nie reaguje na sinek miedziawo-potasowy, przeto trzeba go zawsze odsączyć od rozczywno diazochlorku p-tolunitrilu, w przeciwnym razie pozostaje on, jakto już p. Glock zauważył, jako masa żywicowata w pozostałościach destylacji sinku homoftalowego w strumieniu pary wodnej.

Przesączone rozczywno diazochlorku p-tolunitrilu wprowadza się małymi partjami do ciepłego rozczywno sinku miedziawo-potasowego. Ten ostatni przygotowuje się w osobnej kolbie z 14 gr. sinku potasowego (96%), 12.5 gr. siarkanu miedziowego i 75 gr. wody. Przebieg reakcji nie jest w tym razie bynajmniej tak zawiłym, jak go Glock przedstawił, owszem nie tworzą się wówczas żadne produkta uboczne. Z wytworu działania strumień pary wodnej przenosi do odbieralnika białe igły sinku homoftalowego, w ilości odpowiadającej zupełnie obliczeniu, naturalnie obliczeniu, przy którym uwzględnioną została ta ilość o-amido-p-tolusinku, która uległa zamianie na diazoamidozwiązek.

Przebieg tej reakcji przypomniiał mi żywo badane przeze mnie przed dwoma laty, zachowanie się m-nitraniliny przy diazotowaniu, i jej działanie na rozczywno sinku miedziawo-potasowego<sup>1)</sup>.

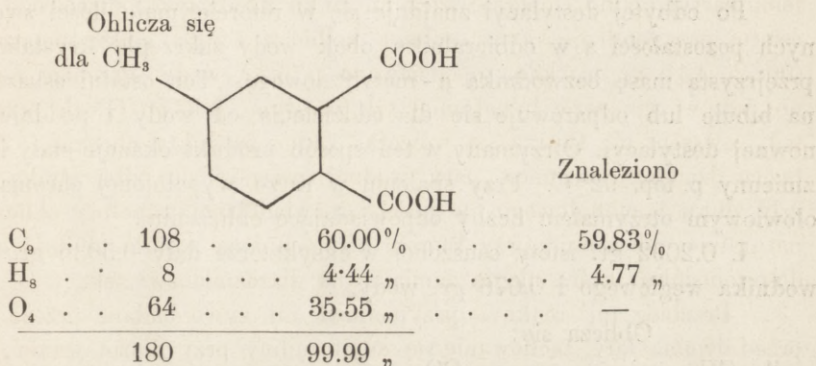
Co do opisu własności sinku homoftalowego, który p. Glock podał, zauważyć muszę, że z wyjątkiem punktu topliwości, który leży przy 120° C, a zatem o 3° wyżej niż p. Glock podaje, wszystkie inne własności, znalazłem zgodne z jego spostrzeżeniami.

Do zmydlania sinku używałem zgęszczonego kwasu solnego. W rury z trudno topliwego potasowego szkła zatapiałem zazwyczaj po 3 gr. sinku i 16 gr. kwasu solnego c. gat. 1.19. Rury te ogrzewałem następnie w kąpeli powietrznej trzy godziny przy 140° C. Zawartość ich po ostygnięciu przedstawia się jako masa krystaliczna, biała, złożona z salmiaku i kwasu homoftalowego. Po otwarciu rur, w których nie ma najmniejszego ciśnienia, zbiera się kryształki na sączku; na bibule osusza i rozpuszcza je w małej ilości gorącej wody. Po kilku dniach wydziela się na dnie naczynia krystaliczna skorupa kwasu a-metyl-o-ftalowego. Oddziela się ją od ługów pokrystalicznych, zawierających znaczne ilości salmiaku, przemywa odrobiną zimnej wody a po osuszeniu krystalizuje się ją z xylolu lub raz jeszcze z gorącej wody. W kwasie solnym po-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. XXII, 2562.

zostałym w rurach znajdują się jeszcze znaczniejsze ilości kwasu a-metyl-o-ftalowego. Ażeby go otrzymać, podparowuje się owe ługi pokształtne w kąpeli wodnej, wreszcie z małemi ilościami wody prawie do gęstości syropu. Krystalizujący się przy ostygnięciu kwas homoftalowy oczyszcza się wreszcie przez krystalizowanie z wody lub xylolu.

Do rozbioru użyto związku, który dopóty krystalizowano z wody, dopóki nie okazywał stałego, niezmiennego punktu topliwości. 0.2183 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.4789 gr. bezwodnika węglowego i 0.0957 gr. wody,



Kwas a-metyl-o-ftalowy topnieje przy 152° C.

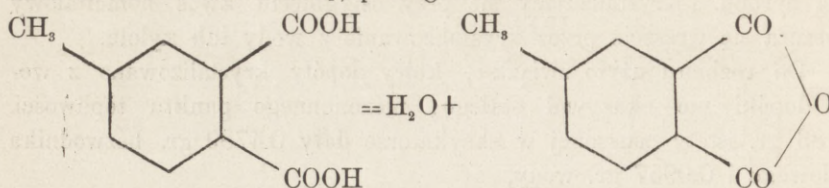
W wodzie, wysokoku etylowym, octanie etylowym i acetonie jest łatwo rozpuszczalny, natomiast bardzo trudno i tylko w temperaturze wrzenia rozczynnika rozpuszcza się w chloroformie i benzolu. Homologiczne węglowodory benzolu rozpuszczają go łatwiej, i to tem łatwiej, im wyżej leży ich punkt wrzenia, a więc gdy n. p. w toluolu jest jeszcze bardzo trudno rozpuszczalny, rozpuszcza się już łatwo w xylolu, a we wrzącym kumolu jest już nawet bardzo łatwo rozpuszczalnym.

Zdarza się bardzo często przy podparowywaniu wodnych rozczyńców tego kwasu, że podparowany do suchości topnieje w olej, który następnie już tylko bardzo powoli i trudno rozpuszcza się we wrzącej wodzie. Dzieje się to w skutek tego, że kwas a-metyl-o-ftalowy z wielką łatwością już w temperaturze około 100° C traci jedną drobinę wody, przyczem zamienia się w bezwodnik nisko topniejący (w 92° C), a który zatem pod wrzącą wodą spływa się w oleiste krople i dopiero przy dłuższem gotowaniu przyłącza napowrót drobinę wody, zmieniając się w kwas homoftalowy, łatwo w wodzie rozpuszczalny.

Ogrzany z rezorcyną daje kwas a-metyl-o-ftalowy stop żółty, który rozpuszczony we wodzie alkalicznej okazuje bardzo piękną i żywą żółtozieloną fluorescencyję.

### Bezwodnik a - metylftalowy.

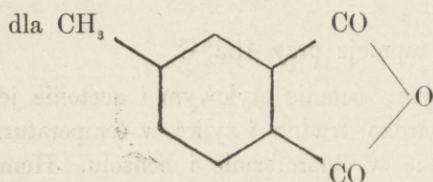
Kwas a - metyl-o - ftalowy poddany suchej destylacji ulega rozkładowi na bezwodnik i wodę, podług równania :



Po odbytej destylacji znajduje się w retorcie małe ilości zwęglonych pozostałości a w odbieralniku obok wody zakrzepłą krystalicznie przejrzystą masę bezwodnika a - metylftalowego. Ten ostatni osusza się na bibule lub odparowuje się dla oddzielenia od wody i poddaje ponownej destylacji. Otrzymany w ten sposób produkt okazuje stały i niezmienny p. top. 92° C. Przy spaleniu w rurze wypełnionej chromanem ołowiowym otrzymałem liczby odpowiadające obliczeniu :

I. 0.2092 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.5035 gr. bezwodnika węglowego i 0.076 gr. wody.

Oblicza się :



Znaleziono :

I.

C <sub>9</sub>	. . . 108	. . . 66.66 %	. . . 66.26 %
H <sub>8</sub>	. . . 6	. . . 3.71 "	. . . 4.03 "
O <sub>3</sub>	. . . 48	. . . 29.63 "	. . . —
	162	100.00.	

Bezwodnik a-metylftalowy rozpuszcza się, szczególnie na gorąco, we wszystkich częściej używanych organicznych rozczynnikach, a zatem w wyskoku, chloroformie, benzolu, octanie etylowym i t. p.

We wodzie zimnej nie rozpuszcza się, w gorącej topnieje w oleiste krople, które znikają dopiero przy dłuższem gotowaniu, przyczem bezwodnik zamienia się w kwas a-metyl-o-ftalowy.

Krystalizuje się w igłach, lub w małych niewyraźnie wykształconych kryształkach.

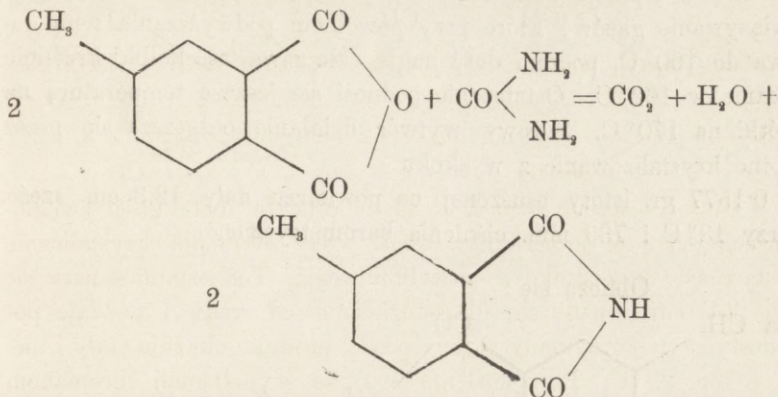
Topnieje w 92° C.

Przy stapianiu z rezorcyną zachowuje się tak samo jak kwas a-metyl-o-ftalowy, dając charakterystyczną reakcję fluoresceinową.

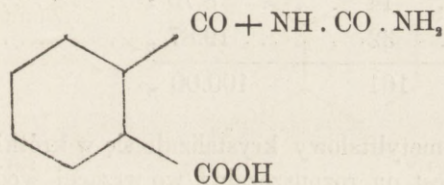


## Imid - a - metylftalowy.

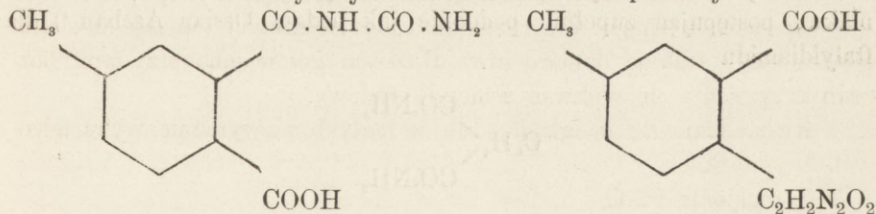
Imid-a-metylfталowy otrzymać najłatwiej, stapiając 2 drobiny bezwodnika  $\alpha$ -metylfталowego z 1 drobiną mocznika :



Przebieg działania jest w tym przypadku bez wątpienia zupełnie podobny do działania bezwodnika ftalowego na mocznik. Przy tej reakcji, jak to Piutti <sup>1)</sup> wykazał, powstaje w pierwszej fazie działania kwas ftalowy.



który dopiero pod wpływem wyższej temperatury daje imid ftalowy. W niniejszej pracy opisuję tylko imid  $\alpha$ -metylfталowy; nie miałem bowiem na razie takich ilości materyjałów, któreby mi wystarczyły do dokładnego przestudjowania całego przebiegu tej reakcji, pomimo, że zasługiwałaby ona na to ze względu na homologi kwasu ftalowego, które tu w dwu izomerycznych odmianach istnieć powinny :



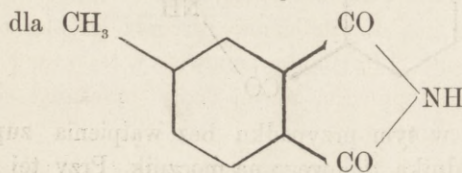
<sup>1)</sup> A. Piutti : Ann. Chem. 214, 19.

Podług powyższego równania obliczone ilości bezwodnika a-metylfталowego i mocznika, po ich dokładnem sproszkowaniu i wymieszaniu, ogrzewa się w małej kolbce w kąpeli parafinowej.

W 120° C topnieje cała masa w płyn jednolity, w 140° zaczyna się wywiązywanie gazów, które przy powolnem podwyższaniu temperatury trwa do 160° C, poczem dość nagle cała zawartość kolbki krzepnie krystalicznie w 162° C. Ostatecznie podnosi się jeszcze temperaturę na czas krótki na 170° C. Surowy wytwór działania oczyszcza się przez kilkakrotne krystalizowanie z wysokoku.

I. 0.1577 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 12.3 cm. sześć. azotu przy 18° C i 739 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się :



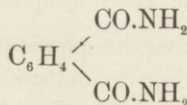
Znaleziono :  
I.

C <sub>9</sub>	108	67.08%	—
H <sub>7</sub>	7	4.35 "	—
N	14	8.70 "	8.91%
O <sub>2</sub>	32	19.87 "	—
	161	100.00 "	

Imid-a-metylfталowy krystalizuje się w krótkich igłach topniejących w 196° C. Jest on rozpuszczalny we wrzącej wodzie. W wysokoku i acetonie już na zimno bardzo łatwo rozpuszczalny, w benzolu dopiero w temperaturze wrzenia. nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach mineralnych, jest rozpuszczalny w ługach alkalicznych.

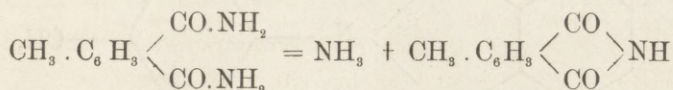
#### a - Metylfталamid.

Związek ten otrzymałem z imidu a-metylfталowego działaniem amoniaku, postępując zupełnie podobnie jak podaje Ossian Aschan <sup>1)</sup> dla ftalyldiamidu



<sup>1)</sup> Ossian Aschan : Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 1399.

Musiąłem tylko wprowadzić tu tę małą zmianę, iż do amoniaku, w którym zawiesiłem a-metylfталimid dodałem nieco wysokoku, a to w celu ułatwienia rozтворzenia się imidu; w tym samym celu płyn nieco ogrzałem (ok. 40° C) i pozostawiłem go następnie w spokoju. Jeśli rozczyn nie był zbyt rozcieńczonym, wydzielają się do 12-tu godzin białe skupienia igiełek, które po osuszeniu w 188° C topniały, z równoczesnym uwalnianiem się baniek gazów. Gazem tym był niewątpliwie amoniak, który uwalniając się z a-metylfталamidu

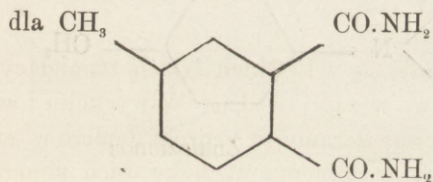


daje powód do zamiany tego związku na imid a-metylfталowy. To mniemanie potwierdza spostrzeżenie, że gdy krystalicznie skrzeplą próbkę ogrzanego do punktu topliwości a-metylfталamidu ponownie w tej samej rurce włoskowatej ogrzałem, punkt topliwości nowej istoty przesunął się do 196° C bez wywiązywania się gazów.

W obawie, aby a-metylfталamid przy krystalizowaniu nie uległ rozkładowi, poddałem go rozbiorowi bez dalszego oczyszczania.

0.1038 gr. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 14.5 cm. sześć. azotu przy 14.5° C i 738 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się :



Znaleziono :

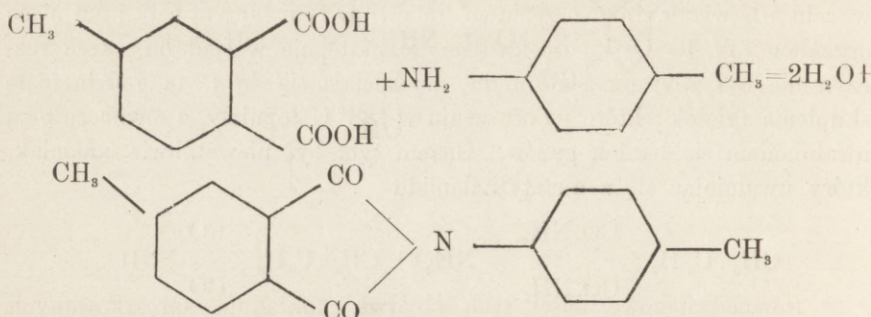
$\text{C}_9$	108	60.67%	—
$\text{H}_{10}$	10	5.62 „	—
$\text{N}_2$	28	15.73 „	15.96%
$\text{O}_2$	32	17.97 „	—
	178	99.99	

a-Metylfталamid jest we wodzie łatwo rozpuszczalny.

Ługi pokształtne tego związku pozostawione w ekzykatorze do zupełnego wyparowania wody, dają białą istotę w 208° C topniejącą. Ten sam związek otrzymałem, ogrzewając imid a-metylfталowy z amoniakiem i wyskokiem parę minut do wrzenia. Ciała tego jednak dotąd nie analizowałem.

**p - Tyl - a - metylftalimid.**

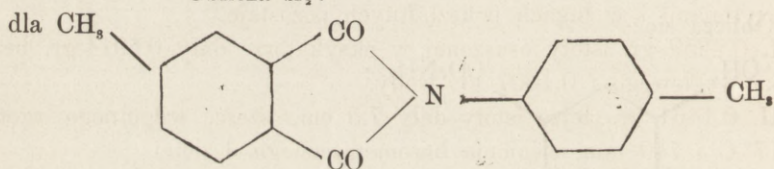
Stosownie do równania :



stapiałem w probierce nad wolnym płomieniem równodrobinowe ilości kwasu a-metylfталowego z p-toluidyną. Gdy już ze stopu para wodna się nie wywiązywała, przeginałem kolankowato probierkę w środku w płomieniu dwóchawki i zawartość jej przedestylowywałem. Krystalicznie skrzepły destylat dokładnie przoszkowałem i rozpuszczałem we wrzącym wysokoku. Przy ostygnięciu roztworu wydzielają się cienkie białe igły nowego związku.

0.2122 gr. istoty osuszonej w ekcykatorze dały 10.6 cm. sześć. azotu przy 16° C i 741 mm. ciśn. barometrycznego.

Oblicza się :



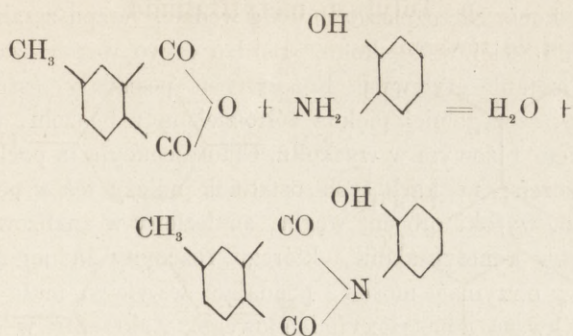
Znaleziono :

C <sub>16</sub>	192	76.49%	—
H <sub>13</sub>	13	5.18 "	—
N	14	5.58 "	5.70%
O <sub>2</sub>	32	12.75 "	—
	251	100.00	

p-Tyl - a - metylftalimid topnieje w 180°C. Bardzo łatwo rozpuszczalny w zimnym chloroformie, benzolu i octanie etylowym; znacznie trudniej w acetonie; w temperaturze wrzenia rozpuszczalny w wysokoku. nierozpuszczalny w wodzie, ani też w kwasach i alkaliach.

**a - Metyloxyftalanil.**

Podobnie jak p-toluidyna działa też o - amido - fenol na bezwodnik a - metylftalowy.

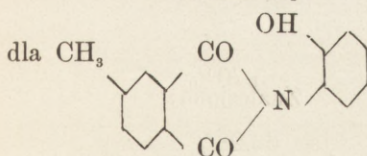


Równodrobinowe ilości tych obydwu dokładnie sproszkowanych i wymieszanych ciał ogrzewałem czas niejaki w probierce w kąpeli parafinowej w  $170^{\circ}\text{C}$ . W końcu podniosłem jeszcze temperaturę kąpeli na  $220^{\circ}\text{C}$ , przyczem zawartość probierki spływa w jednostajny stop, który po ostygnięciu okazuje barwę rdzawą. Miątko rozarty wytwór działania krystalizowałem z wysokoku. Pierwsza krystalizacja posiadała zabarwienie lilijowe, jej rozezyny okazywały silną oliwkowo-zieloną fluorescencyję. Dopiero po kilkakrotnej krystalizacji otrzymałem istotę słomkowo białą, której rozezyny już tylko bardzo słabo fluoryzowały. Widocznie, że przy tej reakcyi powstaje jako produkt uboczny azotowana ftaleina, która jest łatwiej w wysokoku rozpuszczalną niż a-metyloxyftalanil i w ługach poksztaltnych pozostaje.

I. 0.2259 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.5914 gr. bezwodnika węglowego i 0.1007 gr. wody.

II. 0.1461 gr. tejże istoty dały 7.5 cm. sześć. wilgotnego azotu przy  $17^{\circ}\text{C}$  i 740 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się :

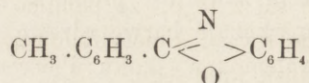


Znaleziono :

			I.		II.	
$\text{C}_{15}$	180	71.15%	71.40%	—		
$\text{H}_{11}$	11	4.35 „	4.95 „	—		
N	14	5.53 „	—	5.82%		
$\text{O}_3$	48	18.97 „	—	—		
	253	100.00				

a-Metyloxyftalanil (Oxyfenyl-a-metylfthalimid) topnieje w  $205^{\circ}\text{C}$  krystalizuje się w koncentrycznie ugrupowanych nieco wydłużonych sześć-

bocznych płytkach. nierozpuszczalny we wodzie. Rozpuszczalny we wrzącym benzolu, łatwiej w wysokoku. Bardzo łatwo rozpuszcza się, nawet na zimno, w octanie etylowym. Rozczyny te posiadały jeszcze wyraźną fluorescencyję, szczególnie piękną żółto-zieloną w benzolu, mniej wyraźną z odcieniem różowym w wysokoku. Fluorescencyja ta pochodzi jednak od zanieczyszczeń; na karb tych ostatnich należy też z pewnością położyć nieco za wysoki procent węgla, znaleziony w analizowanej istocie. Zupełnie czysty *a*-metylfitalanil, którego rozczyzny żadnej fluorescencyi nie posiadają, otrzymać można, poddając destylacji małe ilości opisanego poniżej kwasu *a*-metyloxyftalanilowego. Zakrzepły w odbieralniku destylat daje po przekrystalizowaniu istotę w 205° C top., z ługów pokształtnych pozostają po oddestylowaniu wysokoku małe ilości materyi gęsto płynnej, z czasem twardniejącej, która prawdopodobnie będzie tolenylamidofenolem



Rozpuszcza się w alkaliach żrących i ich węglanach.

### Kwas *a*-metyloxyftalanilowy.

*a*-Metyloxyftalanil rozpuściłem w gorącym rozczywie węglanu sodowego, odsączyłem od małej ilości barwnych zanieczyszczeń a z ostygłego filtratu wydzieliłem kwasem solnym wolny kwas *a*-metyloxyftalanilowy. Przemylem go na sączku zimną wodą, osuszyłem na bibule i z wrzącego wysokoku przekrystalizowałem.

0.2236 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.5434 gr. CO<sub>2</sub> i 0.1023 gr. wody.

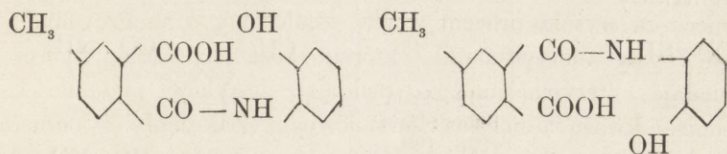
Oblicza się :

dla $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{OH} \end{array}$		Znaleziono :
C <sub>16</sub> . . . . .	180 . . . . . 66.42%	66.28%
H <sub>13</sub> . . . . .	13 . . . . . 4.80 „	5.08 „
N . . . . .	14 . . . . . 5.16 „	—
O <sub>4</sub> . . . . .	64 . . . . . 23.62 „	—
	271 . . . . . 100.00	

Krystalizuje się w cieniutkich białych igłach, które topnieją z rozkładem lecz bez czernienia w 200° C. Traci on w tej temperaturze drobinę wody i przechodzi w odpowiedni bezwodnik, *a*-metyloxyftalanil.

Rozpuszczalny w węglanach i ługach alkalicznych. Nierozpuszczalny w benzolu i chloroformie, rozpuszczalny w gorącym wysokoku i octanie etylowym, bardzo łatwo w acetonie.

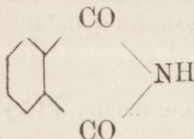
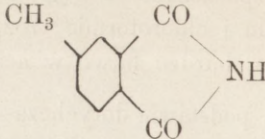
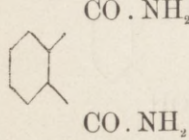
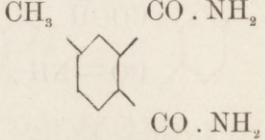
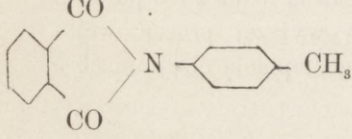
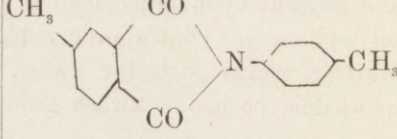
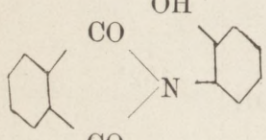
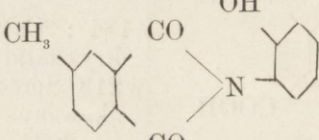
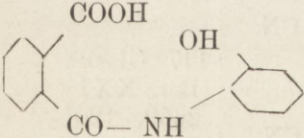
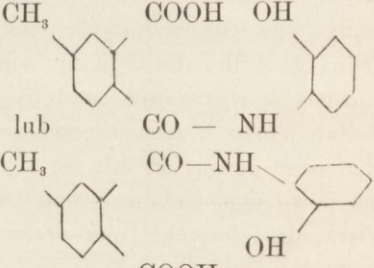
Na podstawie dotychczasowych spostrzeżeń osądzić nie można, który z dwu teoretycznie możliwych wzorów budowy



przyjąć należy dla opisanego tu związku.

Na zakończenie niniejszej rozprawki zestawilem wszystkie otrzymane związki obok odpowiednich ciał szeregu benzolu wraz z ich punktami topliwości. Okazuje się z tego, że pomimo wyższej procentowej zawartości węgla pochodne kwasu a-metylfталowego topnieją niżej aniżeli odpowiednie pochodne kwasu ftalowego.

 Kwas ftalowy.	<p>184°; Całe kryształki w 213°. Sproszkowany w 203°.</p>	 Kwas a-metylfталowy.	<p>152°.</p>
		 a-Metylfталonitril	<p>117° Glock: Ber. XXI 2659, 120° Niementowski.</p>
 Bezwodnik ftalowy	<p>128°</p>	 Bezwodnik a-metylfталowy	<p>92°</p>

 <p>Imid ftalowy</p>	<p>226—227°. Michael: Ber. X. 579. 238°. Cohn: Ann. 205,301.</p>	 <p>Imid a-metylftalowy</p>	<p>196°</p>
 <p>Ftalamid</p>	<p>219—220°. Bülow: Ann. 236, 188.</p>	 <p>a-Metylftalamid</p>	<p>188°</p>
 <p>p-Tolylftalimid</p>	<p>201—202°. Michael: Ber. X. 579.</p>	 <p>p-Tolyl-a-metylftalimid</p>	<p>180°.</p>
 <p>Oxyftalanil</p>	<p>220°. Ladenburg: Ber. IX, 1528.</p>	 <p>a - Metyloxyftalanil</p>	<p>205°.</p>
 <p>Kwas oxyftalanilowy.</p>	<p>223°. Ladenburg, Tamže.</p>	 <p>Kwas a-metyloxyftalanilowy.</p>	<p>200°.</p>

