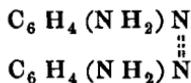
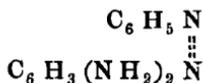


Triamidobenzol, so würde sich die Constitution des Chrysoïdins nicht durch die symmetrische Formel



sondern durch die unsymmetrische



darstellen.

104. A. Michael u. S. Gabriel: Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXVII.)

Die Einwirkung eines wasserentziehenden Mittels, und zwar des entwässerten Chlorzinks, auf Essigsäureanhydrid ist schon von Bauer¹⁾ untersucht worden. Er erhielt dabei einen huminartigen Körper, dessen Eigenschaften nicht gerade zur weiteren Untersuchung einladen. Wir haben die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride wieder aufgenommen, und wählten zunächst ein Gemenge von Zweien, des bekanntlich so reactionsfähigen Phtalsäureanhydrids und des Essigsäureanhydrids. Als wasserentziehendes Mittel wurde das in der letzten Zeit mit grossem Erfolge benutzte wasserfreie Natriumacetat angewandt.

Ein Gemisch von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, 2 Mol. Essigsäureanhydrid, und 1 Mol. entwässerten, feingepulverten, essigsauren Natriums wird in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde in gelindem Sieden erhalten. Die Flüssigkeit schäumt dabei anfangs auf; etwa zehn Minuten, nachdem sie ruhig kocht, wird die Operation unterbrochen. Die noch flüssige Masse, welche zuerst farblos, nach und nach eine tief gelbrothe Farbe angenommen hat, wird in die 5 bis 6fache Menge heissen Wassers gegossen, einige Minuten gekocht und heiss filtrirt. Im Laufe einiger Stunden setzt sich ein gelber körniger Niederschlag ab, welcher abfiltrirt und auf folgende Weise gereinigt wird. Man kocht ihn mehrmals mit Wasser aus, um etwa noch vorhandene Phtalsäure zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird in viel Weingeist gelöst, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und einige Zeit sich selbst überlassen. Die sich ausscheidenden Krystalle sind vollkommen rein.

¹⁾ Wien. Acad. Ber. XLIII, (2. Abth.) 709.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

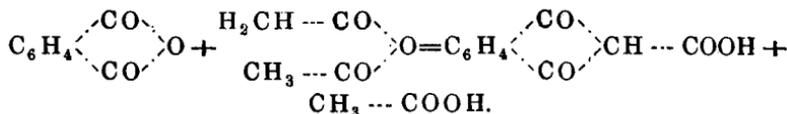
	Berechnet.	Erhalten.	
	für $C_{10}H_6O_4$	I.	II.
C	63.16	63.49	63.05
H	3.16	3.34	3.47.

Der Körper stellt hellbraune, kleine, gekrümmte Krystalle dar, welche zwischen 243° — 246° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Er ist in Wasser, kaltem wie heissem, fast vollkommen unlöslich und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Phtalsäureanhydrid. Auch in kaltem Alkohol ist er unlöslich; in mehrfachem Volum heissen Alkohols löst er sich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. In kaltem Benzol vollkommen unlöslich, in heissem nur sehr unbedeutend, löst er sich dagegen ziemlich leicht in heisser Essigsäure auf. Dieses Verhalten ermöglicht, dass die Substanz in den heissen, wässrigen essigsäurehaltigen Auszug der Rohschmelze übergeht. Die Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, als solche löst sie sich in Alkalien und wird durch überschüssige Säure wieder gefällt. Löst man sie in Ammoniak, verjagt den Ueberschuss des letzteren, und setzt eine genügende Menge Silbernitrat hinzu, so scheidet sich das Silbersalz als ein in kaltem Wasser ziemlich unlöslicher Niederschlag aus.

Lässt man das oben erwähnte Gemenge von Phtalsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4 bis 5 Stunden lang gelinde sieden, so scheint der Vorgang ein wesentlich anderer zu sein, als der soeben beschriebene. Beim Ausziehen mit heissem Wasser bleibt eine reichliche Menge eines gelbbraunen Rückstandes ungelöst, der noch nicht rein erhalten wurde. Die beschriebene Substanz scheint durch die weitere Einwirkung zersetzt zu sein.

Das erste Stadium dieser Reaction ist leicht verständlich. Sie verläuft ganz ähnlich wie die von Perkin ¹⁾ beschriebene Synthese von Zimmtsäure aus Benzoylwasserstoff und Essigsäureanhydrid. Die

Formel $C_{10}H_6O_4$ löst sich in C_6H_4  $CH\cdots COOH$ auf, und der Vorgang lässt sich folgendermaassen darstellen:



Die von uns erhaltene Säure ist demnach als eine Phtalylessigsäure zu bezeichnen. Die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Gemenge anderer Säureanhydride, resp. Säureanhydride und Säureäther

¹⁾ Diese Berichte VIII. 1599.

gedenken wir weiter zu verfolgen. Es dürfte auch von Interesse sein, die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf ein Gemisch von Phthalsäureanhydrid und Aethylaldehyd zu versuchen. Wir hoffen, der Gesellschaft in Bälde Weiteres darüber mittheilen zu können.

105. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Ueber die Darstellung von Isomeren der Hemipinsäure, Opiansäure und Quercimerinsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXVIII.)

Vorgetragen von Hrn. Tiemann.

Wir¹⁾ haben vor einigen Monaten gezeigt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf Vanillinsäure in alkalischer Lösung Aldehydvanillinsäure neben Vanillin²⁾ gebildet wird. Aus der Paroxybenzoësäure³⁾ entstehen unter gleichen Bedingungen Orthoaldehydparoxybenzoësäure und Paroxybenzaldehyd. Wir haben aus der vollständigen Analogie im Verhalten der beiden Oxysäuren geschlossen, dass in der Vanillinsäure das am Benzolkern haftende Hydroxyl, wie in der Paroxybenzoësäure, der Carboxylgruppe gegenüber die Parastellung einnimmt, und dass in der Aldehydvanillinsäure die Aldehydgruppe zum Hydroxyl, wie in der Orthoaldehydparoxybenzoësäure, in der Orthostellung steht. Wässrige Lösungen der Aldehydvanillinsäure geben mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Reaction und werden, selbst wenn sie stark verdünnt sind, durch Alkalilauge und Ammoniak intensiv gelb gefärbt. Dieses Verhalten, welches für alle Abkömmlinge des Orthoxylbenzaldehyds charakteristisch ist, bestätigt die soeben gemachte Folgerung. Die Vanillinsäure ist ein Methylderivat der Protocatechusäure, der para- und metahydroxylirten Benzoësäure. Wenn in der Vanillinsäure, wie erläutert worden ist, das Hydroxyl in der Parastellung zur Carboxylgruppe steht, so muss dieser gegenüber das vorhandene Methoxyl die Metastellung einnehmen. Da die Aldehydvanillinsäure sich gleichzeitig von der

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 1278.

²⁾ Das auf diese Weise dargestellte Vanillin, welches wir zur Zeit der ersten Veröffentlichung nur an seinen äusseren Eigenschaften erkannt hatten, ist inzwischen von uns auch analysirt worden; wir haben dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.
C _s	96	63.15 pCt.	63.38 pCt.
H ₈	8	5.26 -	5.70 -
O ₃	48	31.59 -	—
	102	100.00 pCt.	

³⁾ Diese Berichte IX, S. 1274.