

schweflige Säure, Sauerstoff und Kalk mit Leichtigkeit Gyps bilden. Wohl ist bekannt, dass schwefligsaurer Kalk beim Erhitzen in Schwefelcalcium und schwefelsauren Kalk zerfällt. Directe Versuche lehrten uns, dass, wenn ein Gemisch von feuchtem Schwefligsäuregas und ebenfalls durch Wasser geleiteter Luft über glühenden Kalk geleitet wird, schwefelsaurer Kalk in nicht unbeträchtlicher Menge sich bildet. Schwefelwasserstoff resp. Schwefel treten in dem Reactionsproducte, wenn überhaupt (nicht immer wurde ihre Anwesenheit beobachtet), so doch in einer im Vergleich zum schwefelsauren Kalk winzigen Menge auf: ihr Vorhandensein würde die vorherige Existenz von schwefligsaurem Kalk voraussetzen, der auch ohne Zuthun des Sauerstoffs eine gewisse Menge schwefelsauren Kalk liefern würde. Es leuchtet ein, dass bei Gegenwart von Sauerstoff die letztere zunehmen wird.

Das Correlat zu dieser leichten Bildung von Calciumsulfat unter oxydirenden Einflüssen ist die schon längst bekannte leichte Reducirbarkeit des Gypses zu Schwefelcalcium, worauf uns Hr. Sarnow unlängst durch den Nachweis aufmerksam gemacht hat, dass die in der Porcellanglasur bisweilen vorkommenden schwarzen Pünktchen ihre Entstehungsursache in der Reduction des in der Glasur enthaltenen Gypses zu Schwefelcalcium haben.

Die Construction des Hoffmann'schen Ringofens bringt es mit sich, dass in demselben stets ein Ueberschuss von Luft vorhanden ist, zumal in der Abtheilung, in welcher die eben fertig gebrannten Objecte den Process des Abkühlens beginnen, wo aber die Hitze zur Bildung des schwefelsauren Kalks noch ausreichend ist. Es folgt also für den Techniker, dass zur Herstellung gelber Ziegelsteine aus kalkhaltigem Thon bei Anwendung schwefelhaltigen Brennmaterials „periodische Oefen“, welche ein reducirtbares Feuer gestatten, sich besser eignen als die continüirlichen Ringöfen; dass aber ein möglichst schwefelfreies Brennmaterial die sicherste Bürgschaft für den gewünschten Erfolg gewährt.

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

II. Mittheilung.

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

I. Einwirkung des Natriumacetats auf Phtalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid. Darstellung von Phtalylessigsäure.

Der auf Seite 391 f. dieses Jahrganges von uns gegebenen Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der Phtalylessigsäure haben wir noch Folgendes hinzuzufügen.

Es empfiehlt sich statt des dort angegebenen Verhältnisses [1 Mol. Phtalsäureanhydrid (148), 2 Mol. Acetanhydrid (204), 1 Mol. Natriumacetat (82)] in Reaction zu bringen

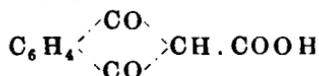
- 1 Th. Phtalsäureanhydrid
- 2 - Acetanhydrid
- 0.2 - trockenes Natriumacetat.

Das Gemisch wird am Luftkühlrohr 2 Stunden am Sieden erhalten, wobei nach und nach Lösung des Natriumacetates verbunden mit Bräunung der Flüssigkeit eintritt. Hierauf wird ca. $\frac{2}{3}$ des angewandten Essigsäureanhydrides abdestillirt — destillirt man weiter ab, so tritt heftige Kohlensäureentwicklung und Zersetzung der Phtalylessigsäure ein — und die hinterbleibende, braune Flüssigkeit noch heiss mit dem 4—6 fachen Volumen Eisessigs versetzt. sofort findet Abscheidung der gewünschten Säure in feinen, glänzenden Blättchen statt, die man vortheilhaft noch vor völligem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, wenn man Beimengungen von Phtalsäureanhydrid vermeiden will, und mit Eisessig auswäscht. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig, besser aus kochendem Nitrobenzol erhält man die Phtalylessigsäure in farblosen, breiten Nadeln. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, worin der Körper nur sehr wenig löslich ist, zeigen die Kryställchen die in voriger Mittheilung erwähnte gekrümmte Form. Die Nitrobenzol-Mutterlaugen scheiden bei völligem Erkalten kleine Mengen eines gelben, feinnadligen Körpers ab, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Die Ausbeute an Säure beträgt bei gut geleiteten Operationen ca. 14 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrides. Dabei ist vor Allem auf möglichste Trocknung der in Reaction gebrachten Stoffe zu achten, indem schon die durch die Phtalylessigsäurebildung hervorgebrachte, geringe Wassermenge das noch unzersetzte Essigsäureanhydrid genügend durch Essigsäure verdünnt, um seine Wirkung aufzuheben; wenigstens lässt sich direct mit dem abdestillirten Gemisch von Essigsäure und -Anhydrid keine neue Portion Phtalsäureanhydrid bearbeiten; es ist zuvor eine Fractionirung unumgänglich nöthig und alsdann das von 136° an Uebergehende allein in Anwendung zu bringen.

Die von der rohen Phtalylessigsäure abfiltrirten Eisessig-Mutterlaugen werden vom Eisessig grösstentheils durch Destillation befreit und dann in kochendes Wasser gegossen, wobei sich viel eines braunen, noch nicht untersuchten Harzes abscheidet; das davon befreite Filtrat giebt zur Trockniss gebracht und destillirt ungefähr 50 pCt. des in Arbeit genommen Phtalsäureanhydrides zurück. Die Menge des Harzes [ca. 30 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrides] wird erheblich vermehrt und die Ausbeute an Phtalylessigsäure herabgemindert, je länger man die Digestion des Reactionsgemisches über die vorgeschriebene Zeit ausdehnt.

Wir haben in der vorigen Mittheilung die Bruttoformel der Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$ in die Constitutionsformel



aufgelöst: wir meinen, dass die folgenden Umbildungen der Säure durch verschiedene Agentien dieser Annahme zur Stütze dienen können.

1) Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Alkalien.

Wird Phtalylessigsäure in kalter Kali- oder Natronlange gelöst, so dass ein Theil der Säure im Ueberschusse vorhanden zurück bleibt, so resultirt eine neutrale Lösung, aus der auf Salzsäurezusatz Phtalylessigsäure mit ihren alten Eigenschaften gefällt wird. Hatte man dagegen mit überschüssigem Alkali versetzt, so ruft Salzsäure keine Fällung hervor, dagegen wird aus der angesäuerten Lösung beim Stehen, schneller beim Reiben mit einem Glasstab eine weisse Krystallmasse abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren aus ca. 70° warmem Wasser in glasglänzenden, breiten Nadeln mit rechtwinklig angesetzter Endfläche auftritt, welche bei 90° unter Gasentwicklung schmelzen.

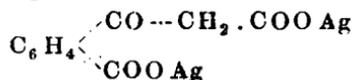
Die Analyse zeigt, dass der Körper unter Aufnahme zweier Molecüle Wasser aus der Phtalylessigsäure entstanden ist, dass ihm also die Formel



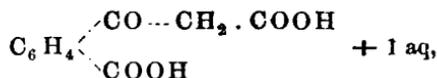
zukommt, wonach sich

	berechnet:	Gefunden:
C	53.10 pCt.	52.99 pCt.
H	4.43 -	4.50 -

Die Basicität dieses sauer reagirenden Körpers festzustellen, wurde er in einer unzureichenden Menge Ammoniaks gelöst, filtrirt, und mit Silbernitrat das Silbersalz als feinkörnig krystallinische, weisse Fällung daraus abgeschieden. Bei 70° getrocknet, zeigte es durch Glühen einen Silbergehalt von 51.45 pCt. Ag. Die Formel $C_{10}H_8O_6Ag_2$ verlangt 51.18 pCt. Ag. Dem Silbersalz kommt also die Formel



zu; dementsprechend hat die freie Säure die Formel

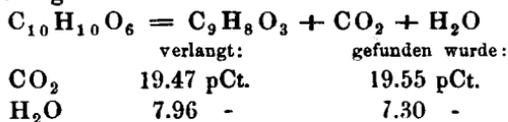


wonach man sie als eine

Benzoylessig (ortho) carbonsäure bezeichnen kann.

Wird die alkalische oder einfach wässrige Lösung der Säure einige Zeit gekocht, oder wird die Säure geschmolzen, so giebt sie ein Molecül Kohlensäure und Wasser ab, und es hinterbleibt ein Körper von der Zusammensetzung $C_9H_8O_3$; diese Gewichtsmengen wurden durch einen Versuch festgestellt.

Die Gleichung



Die Formel des Spaltungsproductes



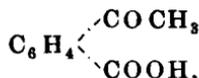
wurde auch durch directe Analyse bewiesen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65.85 pCt.	65.92 pCt.
H	4.88 -	4.96 -

Zur Reinigung des Körpers löst man ihn in wenig heissen Wassers, woraus er beim Erkalten in feinen Tröpfchen ausfällt, die sehr bald zu breiten, in Gruppen vereinigten, glasglänzenden Krystallen erstarren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 114—115°; schon bei 100° indess sintert der Körper, wenn gepulvert, zusammen und verflüchtigt sich langsam. Er hat einen rein süssen Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, verdampft er ohne Rückstand.

Die Verbindung $C_9H_8O_3$ ist eine einbasische Säure, denn mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt, bildet sie ein in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes, in Wasser ziemlich lösliches Silbersalz, dessen Silbergehalt sich zu 40.23 pCt. ergab; die Formel $C_9H_7O_3 \cdot Ag$ verlangt 39.85 pCt. Das Bariumsalz (aus der Menge Bariums berechnet, welche von einer gewogenen Menge des Körpers in Berührung mit Wasser und Bariumcarbonat gelöst worden war und als Bariumsulfat gefällt wurde) ergab 29.66 pCt. Ba. Aus $C_9H_7O_3 \cdot Ba$ berechnet sich 29.59 pCt. Ba.

Es ergibt sich somit folgende aufgelöste Formel für den Körper $C_9H_8O_3$:



das heisst

Acetophenon (ortho) carbonsäure.

Die Salze der Säure scheinen sehr wenig krystallisationsfähig; wenigstens trocknen das Blei- und Bariumsalz an der Luft oder im Vacuum zu einem farblosen Syrup und schliesslich zu einer glasigen Masse auf. Das Ammoniaksalz ist ebenfalls äusserst löslich und giebt im Vacuum radialfaserig kreisförmige Krystallaggregate.

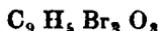
Die Acetophenoncarbonsäure bildet sich ferner unter Kohlensäureentwicklung direct aus der Phtalylessigsäure, wenn man diese mit Wasser auf 200° erhitzt.

Bei der Einwirkung von nasirendem Wasserstoff auf die Keton-säure entsteht ein Oel, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

2) Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Halogene.

Phtalylessigsäure mit verdünntem Eisessig und Brom übergossen, löst sich langsam unter Kohlensäureentwicklung auf; dampft man die entstandene Lösung auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein dickes, nach einiger Zeit erstarrendes Oel, welches leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich ist. Mit viel heissem Wassers gelöst, scheidet sich das Reactionsproduct beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln ab, die unter vorherigem Erweichen bei 159.5—160° schmelzen.

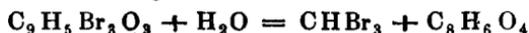
Die Elementaranalyse erwies sie als nach der Formel



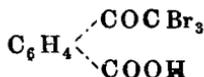
zusammengesetzt, wonach sich

	berechnet:	Gefunden:
C	26.93 pCt.	27.00 pCt.
H	1.25 -	1.38 -
Br	59.85 -	59.25 -

Versucht man durch Alkalien aus dieser Verbindung die entsprechenden Salze zu gewinnen, so tritt völlige Zersetzung ein und zwar nach der Gleichung:



d. h. der Körper wird in Bromoform und Phtalsäure gespalten, wie einerseits durch Isolirung des Bromoforms, Geruch, Isonitril- und Ameisensäurebildung, andererseits durch Schmelzpunkt- und Silbersalzbestimmung dargethan wurde. Einen Ausdruck für dies Verhalten giebt die Constitutionsformel



das heisst, der Körper ist als

Tibromacetophenon (ortho) carbonsäure aufzufassen, und sein Verhalten ähnelt dem des Pentabrom- und Hexabromacetons, welche sich nach Cloez¹⁾ resp. Gruber und Weidel²⁾ mit Ammoniak in Bromoform und Dibrom- resp. Tribromacetamid spalten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 121.

²⁾ Diese Berichte X. 1148.

Bei dem Durchleiten von Chlor, am besten bei der Temperatur des Wasserbades, durch verdünnten Eisessig, in dem Phtallylessigsäure suspendirt ist, tritt bald Lösung ein, und man erhält, wenn man genau wie vorher verfährt, einen Körper von der Formel

$$\text{C}_9 \text{H}_5 \text{Cl}_3 \text{O}_3.$$

	Berechnet.	Gefunden:
C	40.37 pCt.	40.21 pCt.
H	1.87 -	1.92 -
Cl	39.81 -	39.90 -

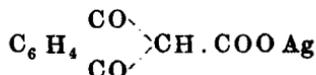
Sein Schmelzpunkt liegt bei 144° ; im Aeussern und in der Löslichkeit ist die Verbindung der vorher beschriebenen völlig ähnlich und zerfällt auch analog durch Alkalien in Phtalsäure und Chloroform, kann somit als

Trichloracetophenon (ortho) carbonsäure bezeichnet werden.

3) Verhalten der Phtallylessigsäure gegen Ammoniak.

Wird Phtallylessigsäure in einer unzureichenden Menge Ammoniaks gelöst und die abfiltrirte Lösung mit Silbernitrat gefällt, so erhält man einen zuerst schleimigen, bald pulverigen, weissen Niederschlag von phtallylessigsaurem Silber (stickstofffrei).

Die Formel



verlangt 36.36 pCt. Ag. Das Salz ergab 36.54 pCt. Ag.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Salzsäure, so entsteht eine schleimige, weisse Abscheidung, welche die Flüssigkeit zu einer Gallerte erstarren macht. Diese weisse Verbindung löst sich nach dem Auswaschen sehr leicht in Alkohol; man krystallisirt sie vortheilhaft aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, und erhält nach dem Erkalten farblose, seidenglänzende, zu Büscheln oder kugeligen Aggregaten vereinte Nadeln, die um 200° unter Schäumen schmelzen.

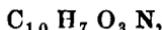
Die Analyse ergab

C	63.51,	H	3.76,	N	7.97 pCt.
---	--------	---	-------	---	-----------

Die berechneten Werthe

C	63.49,	H	3.70,	N	7.41 pCt.
---	--------	---	-------	---	-----------

beziehen sich auf die Formel



was sich als



das heisst als

Phtalylacetamid

deuten lässt.

4) Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Schwefelsäure.

Es ist bei der Darstellung von Phtalylessigsäure eines als Nebenproduct auftretenden, in feinen, gelben Nadeln krystallisirenden Körpers Erwähnung geschehen. Derselbe Körper findet sich, allein in sehr kleinen Quantitäten (Bruchtheilen eines Procentes) ohne nachweisbare Mengen von Phtalylessigsäure, wenn man das zur Darstellung derselben dienende Gemenge in geschlossenen Röhren einige Stunden auf $170-190^{\circ}$ erhitzt, wobei freie Kohlensäure auftritt, die von der Zersetzung der anfänglich gebildeten Phtalylessigsäure herrührt. Directe Versuche ergaben, dass in der That durch fortgesetzte Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf fertige Phtalylessigsäure Bildung des gelben Körpers unter Kohlensäureentwicklung (neben Harz) stattfindet, doch sind die entstehenden Mengen zu gering, als dass sich eine Darstellung darnach verlohnte. Nun zeigte sich, dass bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Phtalylessigsäure mit Leichtigkeit jene Verbindung entsteht. Zu dem Ende wird Phtalylessigsäure mit dem 60fachen Gewicht conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunden erhitzt; die Flüssigkeit färbt sich dunkel, Kohlensäure entweicht beim Schütteln, und wenn man nach dem Erkalten die Lösung Feuchtigkeit aus der Luft anziehen lässt oder mit Eisessig versetzt, so entsteht ein gelbgrauer Niederschlag, der abfiltrirt und mit Kalilauge¹⁾ extrahirt, einen dunkelgelben Körper zurücklässt, welcher aus Nitrobenzol umkrystallisirt, dieselben haarfeinen, schwefelgelben Nadeln darstellt, wie das oben erwähnte Nebenproduct. Die gelben Nadeln schmelzen über 300° , verflüchtigen sich schliesslich in gelben Dämpfen und sind unlöslich resp. nur spurenweise löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, etwas mehr löslich in siedendem Nitrobenzol.

Die Analysen des Körpers, von denen sich I auf eine als Nebenproduct gewonnene, II auf eine durch Schwefelsäure dargestellte Portion bezieht, ergaben

I. C = 84.09, H = 3.36 pCt.

II. C = 84.11, H = 3.30 -

die berechneten Werthe

C = 84.37, H = 3.13 pCt.

beziehen sich auf die Formel

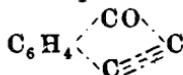


wonach die Verbindung aus einem Molecüle Phtalylessigsäure unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser gebildet scheint:



¹⁾ Der alkalische Auszug giebt mit Salzsäure einen flockigen, Eisenoxyd ähnlichen Niederschlag, der sich in Säuren mit johannisbeerrother Farbe löst.

Mit Zugrundelegung der Constitutionsformel der Phtalylessigsäure könnte man für den gelben Körper die Formel



aufstellen.

Spätere Versuche sollen indess die Natur des Körpers weiter feststellen.

5) Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Natriumamalgam.

Es wird eine Lösung

von 1 Thl. Phtalylessigsäure
in 6 Thl. gew. Natronlauge
mit 2 Thl. Wasser
und 8 Thl. Alkohol

versetzt, der Einwirkung von 200 Thl. 1½ procentigen Natriumamalgams 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen. Die alkoholische Lauge giebt sodann eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure übersättigt eine weisse, pulverige Fällung (A), welche man alsbald abfiltrirt; das Filtrat lässt entweder direct oder etwas eingeengt demantglänzende Nadeln (B) auskrystallisiren. A wird durch Umkrystallisiren aus viel kochenden Wassers in feinen, verästelten Kryställchen rein erhalten; es ist in Alkohol leicht löslich, und schmilzt bei 173—175°; einmal geschmolzen, nimmt es den Schmelzpunkt 150—151° an und hat sich damit, wie ein Vergleich der sonstigen Eigenschaften zeigte, in den Körper B verwandelt. mit dem es übrigens isomer ist. B ist in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich.

Die Analyse ergab für

	A	B	auf C ₁₀ H ₈ O ₄ berechnet:
C	62.56	62.37	62.50
H	4.36	4.31	4.17.

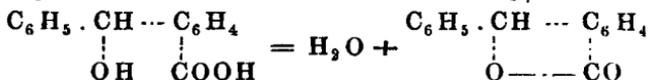
Beide Körper unterscheiden sich also von der Phtalylessigsäure durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff, resp. von der oben erwähnten (wasserfreien) Benzoylessigcarbonsäure, die ja durch das Auflösen der Phtalylessigsäure in überschüssiger Natronlauge entstanden war, durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff. Von einander unterscheiden sich aber die beiden Isomeren wesentlich dadurch, dass A zweibasisch, B einbasisch ist. Es ergab nämlich ein Silbersalz von A an Ag 52.83 pCt., der Formel C₁₀H₆O₄Ag₂ entsprechen 53.20. pCt. Das Bleisalz von A gab 51.89 pCt. Pb, aus der Formel C₁₀H₆O₄Pb berechnet sich 52.14 pCt. Ersteres Salz ist eine schleimige, letzteres eine pulverig-krystallinische, weisse Fällung.

Dem entgegen stellt das Silbersalz von B eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung dar und hat die Formel $C_{10}H_7O_4 Ag$, denn die Analyse des Salzes ergab an Silber:

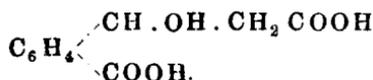
I. 35.90 pCt. II. 35.92; ber. 36.12 pCt.

Die Portion II ist mit einer Quantität der Säure B dargestellt, welche durch einmaliges Schmelzen der Säure A erhalten war.

Eine vorläufige Erklärung der Constitution des einen dieser beiden Hydrokörper zu geben gestattet Roterings u. Zinckes¹⁾ Beobachtung, dass bei Einwirkung von nasc. Wasserstoff auf Ketonsäuren — und als solche ist die Benzoylessigcarbonsäure aufzufassen — zunächst 2 Wasserstoffatome von der CO-Gruppe aufgenommen werden, dass aber leicht Wasserabspaltung unter Bildung eines inneren Anhydrides stattfindet: so giebt α - wie β -Benzoylbenzoesäure reducirt die entsprechenden Benzhydriksäuren, welche alsbald in Wasser und ein lactidartiges Anhydrid zerfallen nach der Gleichung:



Dem entsprechend wird die Benzoylessigcarbonsäure zunächst zwei Atome Wasserstoff aufnehmen:



Durch Austritt der Elemente des Wassers aus dieser Verbindung kann sowohl eine ein- wie zweibasische Säure entstehen; hiernach würde der einbasische Körper als ein inneres Anhydrid der Benzhydrilessigorthocarbonsäure aufzufassen sein; der zweibasische ist vielleicht eine Zimmtorthocarbonsäure. Selbstverständlich werden wir darauf die Körper weiter zu untersuchen haben.

II. Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure.

Die lebhaftere Reactionsfähigkeit der Phtalylessigsäure veranlasste uns die Herstellung eines Condensationsproductes des Phtalsäureanhydrides mit einem zweibasischen Fettsäureanhydride zu versuchen. Als leicht zu beschaffendes Material haben wir das Bernsteinsäureanhydrid gewählt. Es gelang uns jedoch nicht, unter Anwendung von Natriumacetat eine Condensation der beiden Anhydride zu bewerkstelligen; nimmt man aber Bernsteinsäure statt des Anhydrides, so geht die Reaction leicht und glatt vor sich. Zu dem Ende wird ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Phtalsäureanhydrides und Bernsteinsäure mit $\frac{1}{3}$ Gewichtstheil Natriumacetates am Luftkühlrohr 1 bis

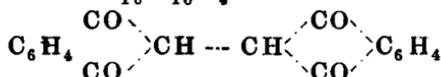
¹⁾ Diese Berichte IX, 681; Zincke VIII, 313.

2 Stunden gelinde erhitzt; die anfangs klare Schmelze nimmt bald tiefgelbe Farbe an und erstarrt im Laufe der gedachten Zeit zu einer krystallinischen, gelbrothen Masse; ist dies geschehen, so unterbricht man die Operation, während welcher eine beständige Kohlensäureentwicklung stattfindet, deren Aufhören auch in der That das Ende der Reaction anzeigt.

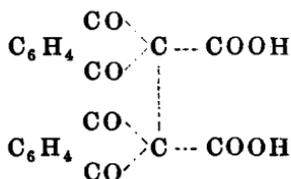
Der Rückstand wird nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser und Weingeist aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. Die Analyse der Krystalle ergab:

	Berechnet.	I.	II.	III.
C ₁₈	72.48	74.53	74.56	74.68
H ₁₀	3.45	4.12	4.09	4.05
O ₄	22.07	—	—	—

Die Verbindung stellt zolllange, gelbe Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol unlöslich sich sehr schwer in heissem Eisessig, leichter dagegen in heissen, hochsiedenden, aromatischen Flüssigkeiten lösen, wie Nitrobenzol, Anilin und Benzoylchlorid. Der Schmelzpunkt liegt über 350°; die Formel C₁₈H₁₀O₄ löst sich in



auf und der Bildung einer solchen Verbindung geht wahrscheinlich die Entstehung eines Körpers von der Formel



voran, der durch Kohlensäureabspaltung sich in den gelben Körper verwandelt, welcher demnach als

Aethinorthophenylendiketon oder Aethindiphtalyl zu bezeichnen ist.

Jenes Zwischenproduct zu isoliren ist uns nicht gelungen; es scheint leicht zersetzbar, wie wenigstens die gleich zu Anfang der Operation beginnende Kohlensäureentwicklung andeutet.

1) Verhalten des Aethindiphtalyls gegen Kalilauge.

Die Leichtigkeit, mit der Phtalylessigsäure durch Alkalien Wasser aufnimmt, liess auch hier die Aufnahme von 2 Molecülen Wasser und Bildung einer zweibasischen Säure erwarten. Dem entsprach der Versuch. Das Aethinphenylendiketon löst sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge langsam, besser im geschlossenen Rohr bei 100°. Nach erfolgter Lösung versetzt man die gelb gefärbte Flüssigkeit mit

Salzsäure, wodurch die neue Säure als rasch krystallisirendes Oel ab-
geschieden wird.

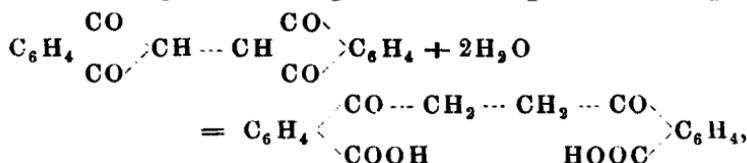
Zur Reinigung wird die wässerige Lösung desselben mehrfach mit
Thierkohle behandelt. Die Analyse führte zur Formel



	Berechnet.	Gefunden.
C	66.25 pCt.	66.26 pCt.
H	4.29 -	4.69 -

Die Verbindung stellt dicke Prismen dar, die nicht in kaltem
Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Schmelzpunkt: 165.5° bis
166.5°.

Die Bildung der Säure ergibt sich aus folgender Gleichung:



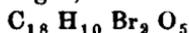
man kann die neue Säure also als

(Ortho) Phenylenäthylenketoncarbonsäure

bezeichnen. Sie löst sich in Alkalien, freien wie kohlensauen, sowie
in Ammoniak leicht auf. Die concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes
liefert beim langsamen Verdunsten schöne Blättchen; ihre Lösung giebt
mit Kupfersulfat einen bläulichweissen, mit Bleinitrat weissen Nieder-
schlag der entsprechenden Salze. Ebenso erhält man das Silbersalz
in kleinen, röthlich gefärbten Blättchen, die in heissem Wasser nur
wenig löslich sind; es ergab 39.62 pCt. Ag., ber. 40 pCt. Ag.

2) Verhalten des Aethindiphtalyls gegen Brom.

Wirkt im geschlossenen Rohr bei 100° ein Ueberschuss von Brom
auf Aethindiphtalyl, welches mit verdünntem Eisessig (ca. 20 pro-
centig) übergossen ist, so entsteht ein Körper, der einige Male aus
Alkohol krystallisirt Werthe gab, die zur Formel

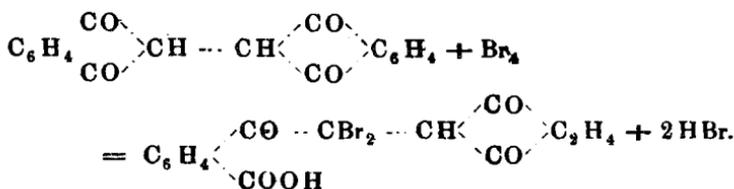


führen.

	Gefunden.	Berechnet.
C	46.73	46.35
H	2.41	2.15
Br	34.19	34.33.

Der Körper stellt farblose, gut ausgebildete, glänzende, häutig
nach einer Axe entwickelte Octaëder dar, ist in Alkohol, nicht in
Wasser löslich. Durch kochenden Eisessig scheint er Zersetzung zu
erleiden, da er dadurch eine tiefgelbe Farbe annimmt. Sein Schmelz-
punkt liegt bei 285—287°.

Die Bildung der Verbindung aus dem Aethindiphtalyl geht durch Substitution zweier Wasserstoffatome durch Br_2 und Aufnahme eines Molecüls Wasser vor sich:



Dass bei Gegenwart überschüssigen Broms nur die eine Seite des Diketons durch Wasseraufnahme gesprengt werden sollte, erscheint uns bemerkenswerth, wir werden daher diesen Körper einer eingehenden Untersuchung unterwerfen.

Salze darzustellen, gelingt nicht; der Körper löst sich zwar beim Erwärmen in Alkalien, erleidet aber dabei eine Zersetzung.

398. Ferd. Tiemann u. K. L. Reimer: Ueber Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure, sowie Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure und die Umwandlung dieser Verbindungen in Phenoldicarbonsäuren. (Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXIX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben Hr. K. Reimer und der eine von uns¹⁾ über die Einwirkung von Chloroform auf stark alkalische Lösungen von Salicylsäure und Paroxybenzoësäure berichtet. Unter diesen Bedingungen bilden sich aus der Salicylsäure zwei Aldehydosäuren, von denen die eine schwer, die andere leicht löslich in heissem Wasser ist. Bei der Abspaltung von Kohlensäure geht die erstere in Paroxybenzaldehyd, die zweite in Orthoxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) über; die schwer lösliche Verbindung ist daher Para-Aldehydosalicylsäure, die leicht lösliche Ortho-Aldehydosalicylsäure genannt worden.

Aus der Paroxybenzoësäure entsteht bei der obigen Reaction nur eine Aldehydosäure, welche in Wasser schwer löslich ist; gleichzeitig wird ein Theil der Paroxybenzoësäure in Paroxybenzaldehyd umgewandelt. Die soeben erwähnte Aldehydoparoxybenzoësäure hat, da sie bei der Abspaltung von Kohlensäure Orthoxybenzaldehyd liefert, den Namen Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure erhalten.

Wir haben die Untersuchung der obigen Aldehydosäuren fortgesetzt und dieselben namentlich in die entsprechenden Dicarbonsäuren übergeführt.

Den früheren Mittheilungen über die durch die Chloroformreaction

¹⁾ K. Reimer und Ferd. Tiemann: diese Berichte IX, 1271 und 1274.