

Protocatechusäure  $C_7H_6O_4 = C_6H_3(OH)_2COOH$ .

Wenn man 1 Theil Jodparoxybenzaldehyd mit 2 Theilen Wasser anrührt, 10 Theile Kaliumhydrat hinzufügt und das Ganze auf 160 bis 170° erhitzt, so beginnt die Masse unter Wasserstoffentwicklung aufzuschäumen. Man digerirt bei der angegebenen Temperatur, so lange das Aufschäumen andauert, löst darauf das Reactionsproduct in Wasser, neutralisirt mit Salzsäure und schüttelt mit wenig Aether aus; es werden dadurch gefärbte Zersetzungsproducte u. s. f. entfernt. Schüttelt man nach dem Hinzufügen von noch etwas Salzsäure die Flüssigkeit nun von Neuem mit Aether aus, so wird derselben Protocatechusäure entzogen.

Zur vollständigen Reinigung derselben verwandelt man sie in das Bleisalz<sup>1)</sup>, welches aus Essigsäure umkrystallisirt wird. Die aus dem Bleisalz durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure schmolz bei 198° und zeigte alle Reactionen der Protocatechusäure. Mit einem Theile des Bleisalzes wurde eine Bleibestimmung gemacht, bei welcher die nachstehenden Zahlen erhalten wurden: 0.3224 Gr. Substanz gaben 0.1408 Gr. Schwefelblei, entsprechend 37.81 pCt. Blei.

Berechnet für $(C_7H_3O_4)_2Pb + 2H_2O$ .	Gefunden.
37.70	37.81.

562. S. Gabriel und A. Michael: Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride.

III. Mittheilung.

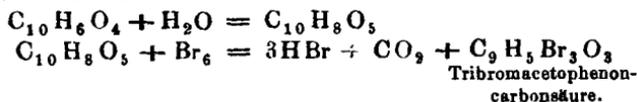
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCL.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Gabriel.)

I. Derivate der Phtalylessigsäure.

6) Einwirkung von trockenem Brom.

Aus unserer letzten Mittheilung<sup>2)</sup> geht hervor, dass bei der Einwirkung von feuchtem Brom auf Phtalylessigsäure die Reaction unter Zuhilfenahme der Elemente des Wassers nach folgenden Gleichungen verläuft, indem Wasser bei Gegenwart von Brom wie Alkali wirkt, und dadurch in der ersten Phase Bildung von Benzoylessigcarbonsäure stattfindet:



Es war die Frage, in welcher Weise Brom unter Ausschluss des Wassers wirken werde. Zu dem Ende wurden 2 Gr. Phtalylessigsäure

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 130, 349.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1555.

(1 Mol.) mit 1.75 Gr. trockenem Brom (1 Mol.) und ca. 10 Gr. entwässerten Chloroforms im zugeschmolzenen Robr etwa 2 Stunden auf 100° erhitzt; beim Öffnen entwich unter starkem Druck Bromwasserstoffsäure; der Röhreninhalt bestand aus einem Krystallbrei, der von der schwach braunen Mutterlauge abfiltrirt und mit Chloroform ausgewaschen wurde. In stark verdünntem, heissem Alkohol gelöst, schießt das Reactionsproduct in langen, flachen, glänzenden Nadeln an, die den Schmelzpunkt 232—235° (uncorr.) zeigen.

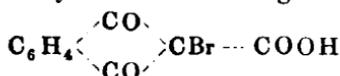
Aus der Analyse des Körpers ergab sich die Zusammensetzung:

$$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrO}_4.$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	44.61	44.58
H	1.86	1.95
Br	29.75	29.74,

er ist also als

Phthalylmonobromessigsäure



aufzufassen.

Die Säure zersetzt sich bei Behandlung mit Alkalien unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure; das Gleiche tritt ein, wenn man die Säure mit Wasser auf 180—200° erhitzt, wobei gleichzeitig Kohlensäure abgespalten wird, und neben einer kleinen Menge unlöslichen Harzes ein sehr wasserlösliches, wenig krystallinisches Product auftritt.

#### 7) Reductionsproducte von Derivaten der Phthalylessigsäure.

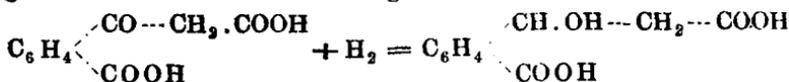
Wir haben vor einigen Monaten<sup>1)</sup> angegeben, dass durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylessigcarbonsäure (durch Auflösen von Phthalylessigsäure in überschüssiger Alkalilauge entstehend) zwei Isomere gebildet werden, welche sich von der angewandten Benzoylessigcarbonsäure durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheiden, denen also die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$  zukommt; von einander unterscheiden sich die beiden isomeren Körper dadurch, dass einer eine zweibasische, der andere eine einbasische Säure ist. Fortgesetzte Beobachtungen haben uns aber gezeigt, dass bei der Reduction direct nur der einbasische Körper vom Schmpkt. 150° gebildet wird, und dass der zweibasische erst beim Eindampfen der alkoholischen Lauge (zur Vertreibung des Alkohols) durch Einwirkung der Hitze entsteht; lässt man den Alkohol beim Reductiionsgemisch ganz fort, was ohne Nachtheil geschehen kann, so erhält man bei directem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit nach der Reduction eine Krystall-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1558.

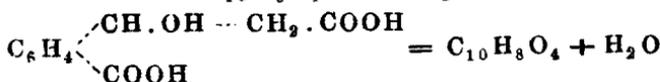
fällung, die bei 100° getrocknet allein aus dem einbasischen Körper  $C_{10}H_8O_4$  vom Schmpkt. 150° besteht. Weniger bequem lässt sich derselbe Körper durch Reduction einer alkoholischen Lösung der Benzoylessigcarbonsäure mit Zink und Salzsäure darstellen.

Das Folgende soll dazu dienen, neben der Bildungsweise der beiden isomeren Reductionsproducte auch ihre Constitution, welche wir letzthin nur vermuthungsweise geben konnten, etwas genauer festzustellen.

Wir haben angenommen, dass bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Benzoylessigcarbonsäure zunächst Benzhydrylessigcarbonsäure gebildet werde nach der Gleichung:

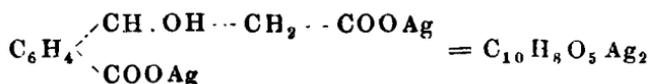


In der That besitzen die beim Ansäuern der reducirten, alkalischen Flüssigkeit gefällten Krystalle an der Luft getrocknet die einer solchen Formel entsprechende, procentische Zusammensetzung; sie zerfallen nämlich im Vacuum oder über Schwefelsäure oder bei 100° in die einbasische Säure  $C_{10}H_8O_4$  vom Schmpkt. 150° und in Wasser;



	Berechnet.	Geunden.
$H_2O$	8.57	8.84 8.60.

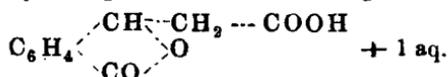
Aber es ist unwahrscheinlich, dass eine Verbindung von der Constitution der Benzhydrylessigcarbonsäure vorliegt; letztere müsste in Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt ein zweibasisches Silbersalz



geben, während man in Wirklichkeit dasselbe einbasische Silbersalz  $C_{10}H_7AgO_4$  erhält, welches aus der bei 150° schmelzenden, einbasischen Säure  $C_{10}H_8O_4$  entsteht. Die vermeintliche Benzhydrylessigcarbonsäure enthält also die Elemente des Wassers ausserhalb des Moleküls; sie ist eine krystallwasserhaltige Verbindung der Formel

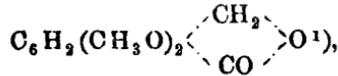


Die Vermuthung liegt nahe, dass hier ein inneres Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure vorliege:

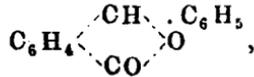


Eine ähnliche Bindung zeigt sich zwischen zwei nach Alder

Wright muthmasslich in der Orthostellung befindlichen Seitenketten im Mekonin:



und für Zincke's und Rotering's<sup>2)</sup> inneres Anhydrid der  $\beta$ -Benzhydrylbenzoesäure<sup>3)</sup>



welches unter denselben Bedingungen wie unser Körper entsteht, wird von den Entdeckern die Orthostellung vindicirt.

Da unser Körper als Derivat der Phtalsäure die Seitenketten in der Orthostellung enthält, so bietet die Annahme einer inneren Condensation nichts befremdliches.

Kann man demnach zwar nicht freie Benzhydrylessigcarbonsäure erhalten, so gelingt doch Salze derselben darzustellen. Löst man nämlich das innere Anhydrid (das wasserhaltige oder wasserfreie) in einer starken Base wie Bariumhydrat, und entfernt den Ueberschuss der Basis durch Kohlensäure, so erhält man eine Lösung von benzhydrylessigcarbonsaurem Barium, welche mit Silbernitrat das gewünschte Silbersalz als ziemlich wasserlöslichen, weissen, amorphen Niederschlag ergibt, der im Vacuum und dann bei 70° getrocknet, folgenden Silbergehalt zeigt:

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO Ag} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COO Ag} \end{array}$$

	Berechnet.	I.	II.	III.
Ag	50.94	50.47	51.11	50.82.

Aus seiner wässerigen Lösung wird das Bariumsalz mit dem mehrfachen Volumen Alkohols als ein weisser, dem Zinkoxyd ähnlicher Niederschlag gefällt, der über Schwefelsäure und bei ca. 70° getrocknet der Formel entspricht

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOba} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOba} \end{array} + 1 \text{ aq.}$$

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	37.74	37.76 —
2H <sub>2</sub> O	9.92	9.86 10.20

Bei 100° getrocknet verliert das Bariumsalz ungefähr ein halt

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 70.

<sup>2)</sup> Ibid. IX, 631.

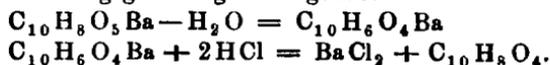
<sup>3)</sup> Auf Seite 1559, Zeile 13 v. o. muss es also heissen: statt „welche alsbald“ etc. „von denen die  $\beta$ -Benzhydrylbenzoesäure alsbald in Wasser und ein lactid-artiges Anhydrid zerfällt“.

Molecul Wasser, so dass der Rückstand die folgende Zusammensetzung zeigt:

$$C_{10}H_8O_5Ba + \frac{1}{2}aq.$$

	Verlangt.	Gefunden.			
Ba	38.70	38.32	38.31	38.21	38.42
$\frac{1}{2}H_2O$	7.63	6.81	6.67.		

Zur Wasserbestimmung in den beiden vorhergehenden Salzen wurde trockene, kohlensäurefreie Luft über die auf 220—240° erhitzten Salze geleitet, und das ausgetriebene Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen. Bei der angegebenen Temperatur geht, wie man sieht, ausser dem Krystallwasser ein weiteres Molekül Wasser aus dem Molekül des Salzes selbst weg, und damit ist die Natur der im Bariumsalz enthaltenen Säure selbstverständlich geändert; denn während das zuvor beschriebene Silbersalz und die beiden Bariumsalze auf Säurezusatz das innere Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure wieder abscheiden, sich also als Salze derselben zeigen, giebt die Lösung der auf 200° erhitzten Bariumsalze auf Zusatz einer Mineralsäure die pulverig krystallinische Fällung der schwer wasserlöslichen, mit dem wasserfreien Anhydrid  $C_{10}H_8O_4$  isomeren, zweibasischen Säure; ihre Bildungsgleichung ist folgende:



Diese Säure schmilzt bei 173—175°, nimmt einmal geschmolzen den Schmelzpunkt 150—151° an und geht damit in das isomere innere Anhydrid zurück, wie in der vorigen Arbeit angegeben ist.

Wie durch Erhitzen ihres Bariumsalzes findet die Umwandlung der Benzhydrylessigcarbonsäure in die schwer lösliche Säure auch statt, wenn man das innere Anhydrid der ersteren mit Alkalilauge eindampft: dabei bildet sich zunächst das Alkalisalz der Benzhydrylessigcarbonsäure: die Hitze und das Alkali wirken wasserentziehend, die Elemente des Wassers treten aus, aber dabei kann nicht wie bei der Bildung des inneren Anhydrides unter Veränderung der Basicität eine der Carboxylgruppen in Mitleidenschaft gezogen werden, denn diese sind, da ihr Wasserstoff durch Barium oder Alkalimetall ersetzt ist, gewissermassen geschützt; das Molekül Wasser tritt vielmehr aus der Seitenkette



aus, welche dabei in



übergeht; die schwer lösliche Säure ist demnach als

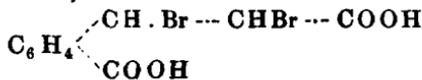


aufzufassen.

Die procentische Zusammensetzung der Zimmtcarbonsäure ist durch Analyse der freien Säure und des Silbersalzes in unserer vorigen Arbeit festgestellt; es erübrigt zu zeigen, dass die Säure auch in ihrem Verhalten als Derivat der Zimmtsäure erscheint.

Gerade wie Zimmtsäure unter Auflösung der doppelten Kohlenstoffbindung in der Seitenkette 2 Atome Brom addirt, nimmt auch unser Körper 2 Atome Brom auf, wenn man ihn in Aether suspendirt, mit überschüssigem Brom versetzt und durch gelindes Erwärmen löst; nachdem der grösste Theil des Aethers freiwillig verdunstet ist, findet sich am Boden eine farblose Krystallmasse, die man abpresst und in wenig kochenden Alkohols löst; diese heisse Lösung mit dem ca. achtfachen Volumen heissen Wassers versetzt, scheidet beim Erkalten lange, flache, mit schiefer Endfläche versehene Nadeln ab, die zu Gruppen vereint sind und bei 212—213° (uncorr.) unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen. Sie sind als

(ortho) Zimmtcarbonsäuredibromür

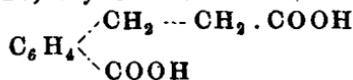


aufzufassen, wie folgende Analysen bestätigen:

	Berechnet.	Gefunden.		
C <sub>10</sub>	34.09	34.40	34.11	—
H <sub>8</sub>	2.27	2.67	2.40	—
Br <sub>2</sub>	45.45	—	—	45.11.

Auch nascirender Wasserstoff wird von der Zimmtcarbonsäure mit Leichtigkeit aufgenommen, wenn man ihre alkalische Lösung mit Natriumamalgam einige Stunden in Berührung lässt; versetzt man die reducirte, alkalische Flüssigkeit heiss mit überschüssiger Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten in zolllangen, glasglänzenden Nadeln, die dem Phtalsäureanhydrid ähneln und bei 165—166° (uncorr.) schmelzen, ein Körper, der als

(ortho) Hydrozimmtcarbonsäure



anzusehen ist:

	Berechnet.	Gefunden.
C	61.86	61.56
H	5.16	5.31

Ein Silbersalz, welches durch Lösen der Säure in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat als flockiger, aus heissen Lösungen in mikroskopischen Nadeln krystallisirender, in Wasser schwer löslicher Niederschlag zu erhalten ist, ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	52.94	52.62

Das mit der Zimmtcarbonsäure isomere innere Anhydrid wird unter denselben Verhältnissen weder von Brom noch von Wasserstoff angegriffen.

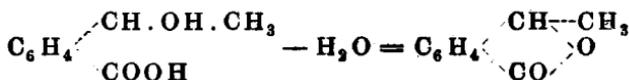
Die leichte Bildung eines inneren Anhydrids, welche wir bei der Benzhydrylessigcarbonsäure im Vorigen bemerkt haben, musste sich, als auf der Orthostellung der Seitenketten beruhend, auch an anderen, ähnlichen Derivaten der Phtalylessigsäure, beobachten lassen. Acetophenoncarbonsäure, deren Darstellung von uns (S. 1554) gegeben ist, schien uns wegen ihrer einfachen Constitution zur Anstellung ähnlicher Versuche besonders vortheilhaft.

Lässt man eine alkalische Lösung der Acetophenoncarbonsäure mit soviel  $\frac{1}{2}$  procentigen Natriumamalgams, dass ein der angewandten Säure gleich grosses Gewicht Natrium vorhanden ist, 2 Stunden in Derührung<sup>1)</sup>, so erhält man aus der alsdann mit Salzsäure versetzten Lauge ein Oel, welches sich mit Wasserdampf übertreiben lässt. Das Oel wird mit Aether aus dem Destillat ausgeschüttelt und bleibt nach dem Verdunsten des Aethers von dicklicher Consistenz zurück; es löst sich wenig aber merklich besonders in heissem Wasser, erstarrt unter 0° und schmilzt in der Handwärme, ist leicht in Alkohol und Aether, schwer in leicht siedendem Petroleumäther löslich; mit letzterem wurden die Krystalle kalt abgewaschen und aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther umkrystallisirt, schliesslich zur Vertreibung etwaiger Reste des Lösungsmittels kurze Zeit auf 100° erhitzt.

Folgende Zahlen wurden mit Körpern verschiedener Darstellungen erhalten.

	I.	II.	III.	Berechnet.
C	71.58	71.53	71.24	72.97
H	5.44	5.51	5.40	5.41

Die berechneten Werthe beziehen sich auf die Formel



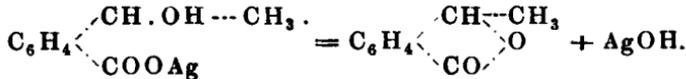
Das Oel wird weder von Ammoniak noch von kalter Alkalilauge gelöst, wodurch sich seine nicht saure Natur zeigt. In heisser Alkali- oder Barytlösung löst es sich; entfernt man den überschüssigen Baryt, so erhält man eine Lösung des Bariumsalzes, welche aber weder von Alkohol noch von Kalk- oder Bleisalzen gefällt wird. Versetzt man sie lauwarm mit Silberlösung, so erstarrt sie bald zu atlasglänzenden, feinnadligen, in Wasser ziemlich löslichen Krystallen, die

<sup>1)</sup> Man kann auch eine alkoholische Lösung der Acetophenoncarbonsäure mit Zink und Salzsäure reduciren.

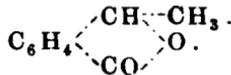
über Schwefelsäure und bei 60° getrocknet folgende Zusammensetzung zeigten:

			Berechnet.
C	37.93	37.89	39.56
H	3.38	3.44	3.30
Ag	39.39	39.40	39.56

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Formel



Das Silbersalz scheint demnach aus dem Reductionsproduct durch Aufnahme von Silberhydroxyd AgOH gebildet, wenigstens zerfällt es in Wasser gelöst und gekocht in das Oel und Silberhydroxyd. Aber auch die Analysen des Salzes zeigen ein Minus von ca. 1.5 pCt. Kohlenstoff, welches wir trotz sorgfältiger Zubereitung nicht zu bannen wussten. Das Gewichtsverhältniss von Ag zu C soll wie 1:1 sein, unsere Analysen gaben 38:40; man könnte also vielleicht ein complicirteres Verhältniss durch Condensation eingetreten wännen; dem gegenüber gab uns die Dampfdichte des Oels den fast theoretischen Werth für die Formel



	Berechnet.	Gefunden.
Dichte	74	74.05.

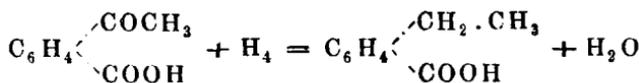
Auch die Einwirkung eines stärkeren Reductionsmittels auf Acetophenoncarbonsäure wurde versucht, wobei es gelang, den gesammten Sauerstoff der CO-Gruppe zu eliminiren.

0.5 Gr. Keton säure wurde mit 0.5 Gr. rothen Phosphors und 5 Gr. Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 4 Stunden auf 180° erhitzt; der Röhreninhalt bestand aus einer klaren Flüssigkeit mit Krystallen; kein Druck beim Oeffnen, aber starker, hyacinthartiger Geruch, der von einer kleinen Menge eines in Alkali unlöslichen Oels herrührt. Die abgewaschene Krystallmasse in wenig heissen Alkohols gelöst und mit Wasser versetzt, lässt feine Oeltröpfchen fallen, welche alsbald zu breiten, der Benzoë säure ähnlichen Platten und Schüppchen erstarren, deren Schmelzpunkt bei 62° liegt.

Derselbe Körper wird auch aus der Phtalylessigsäure unter denselben Bedingungen gewonnen mit dem Unterschiede, dass die Röhren starken Druck, von Kohlensäure herrührend zeigen. Die Analyse ergab den Körper als



und seine Bildungsgleichung ist:



	Berechnet.	Gefunden.
C	72.00	72.05
H	6.66	6.97.

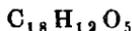
Das Silbersalz der Orthoäthylbenzoësäure krystallisirt aus warmen Lösungen in langen, feinen Nadeln:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	42.02	41.52.

## II. Derivate des Aethindiphtalyls.

3) Verhalten der (ortho)Aethylenbenzoylcarbonsäure<sup>1)</sup> gegen Hitze.

Man erhitzt die Säure etwas über ihren Schmelzpunkt, wobei sie eine dunkelgelbe Farbe annimmt, Wasser abgibt und meist schon während des Erhitzens nach einigen Stunden erstarrt. Die kalte Schmelze wird zuerst mit wenig Alkohol extrahirt, um noch unzersetzte Säure zu entfernen, und der Rückstand mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Analysen führten zur Formel



	Berechnet.	Gefunden.
C	70.13	70.34 69.90
H	3.89	4.14 4.21

Die Verbindung stellt lange, farblose Nadeln dar, die bei 228 bis 230° schmelzen und von Wasser oder kaltem Alkohol nicht, ziemlich leicht von heissem Alkohol gelöst werden. Sie sind sublimirbar.

Die Verbindung ist aus der Säure durch Verlust von einem Molekül Wasser entstanden; Aufschluss darüber, in welcher Weise das Wasser ausgetreten, giebt das Verhalten der Substanz gegen alkalische Flüssigkeiten; sie wird von Ammoniak selbst nicht beim Erhitzen, noch von Alkalilauge in der Kälte gelöst, beim Erhitzen indessen geht sie nach und nach in Lösung, aus welcher durch Säurezusatz die Orthoäthylenbenzoylcarbonsäure ausfällt. Dieses Verhalten characterisirt die Verbindung als Anhydrid.

Mau hat besonders in der letzten Zeit bei einer Reihe bisubstituirt aromatischer Substanzen die merkwürdige Eigenschaft, innere Condensationen zu erleiden, beobachtet: diese Substanzen haben mit einer Ausnahme (Chinon) das Gemeinschaftliche, dass die beiden Seitengruppen die Orthostellung gegen einander einnehmen. Man kann nun mit Recht die Frage aufwerfen, ob sich zwei in verschiedenen, an

<sup>1)</sup> Wir haben die Säure früher Orthoäthylphenylenketocarbonsäure genannt; obige Bezeichnung wird der Kürze wegen vorgezogen.

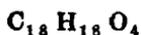
einander gebundenen Benzolresten befindliche Gruppen, die gegen die Bindungsstellen auch die Orthostellung einnehmen, innere Condensation erleiden können. Eine derartige Diorthoverbindung ist die Aethylenbenzoylcarbonsäure, und die leichte Bildung ihres Anhydrids beim Erhitzen spricht zu Gunsten der Condensationsfähigkeit solcher Verbindungen; ferner gehört wohl die Bildung des Diphenylketons aus der Diphensäure im Gegensatz zu der Bildung von Diphenyl aus der Paradiphenyldicarbonsäure hierher; auch die merkwürdigen, von Aguiar entdeckten, condensirten Derivate des  $\beta$ -Diamidonaphtalins dürften in diese Rubrik einzureihen sein, da nach A. Atterberg<sup>1)</sup> dieser Basis wahrscheinlich die Diorthostellung zukommt.

#### 4) Verhalten der (ortho)Aethylenbenzoylcarbonsäure gegen Jodwasserstoffsäure.

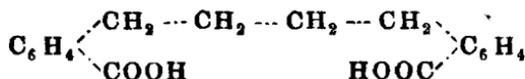
Es wird ein Gemenge von 1 Th. der Säure, 4 Th. Jodwasserstoffsäure (60 pCt.) und 4 Th. amorphen Phosphors im zugeschmolzenen Rohr 4 bis 5 Stunden auf 160° erhitzt. Zur Reinigung wird der krystallinische Inhalt des Rohres zuerst mit Wasser ausgekocht, in Weingeist gelöst, filtrirt, und die Lösung eingeeengt; die beim Erkalten sich abscheidende Verbindung ist rein. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$ .	Gefunden.
C	72.48	72.24
H	6.04	6.56.

Die Verbindung erhält man in Gestalt kleiner, warzenförmiger Krystallgruppen, deren einzelne Individuen undeutlich ausgebildet sind, und welche bei 196—198° unter vorheriger Erweichung schmelzen. Die Formel



löst sich in



auf; man kann sie als

(ortho) Aethylenbenzylcarbonsäure

bezeichnen. Sie ist nicht in Wasser, ein wenig in kaltem, sehr leicht in heissem Weingeist löslich.

Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Kupfersulfat einen bläulichweissen, mit Bleinitrat einen weissen, krystallinischen Niederschlag der entsprechenden Salze. Das Silbersalz erhält man als einen weissen, in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag, der sehr lichtempfindlich ist; er ergab 41.92 pCt. Ag, ber. 42.14 pCt. Ag.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 550.

## 5) Verhalten der (ortho)Aethylenbenzoylcarbonsäure gegen Brom.

Zu der in viel Aether suspendirten Substanz wird ein Ueberschuss von Brom hinzugefügt; im Laufe von einigen Tagen ist vollständige Auflösung eingetreten. Nach Entfernung des Aethers und überschüssigen Broms durch Erhitzen auf dem Wasserbade erhält man eine harzige Masse, woraus durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Alkohol eine schön krystallisirte Verbindung gewonnen wird. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	44.62	44.87
H	2.47	2.75
Br	33.05	32.75.

Die Verbindung ist also eine

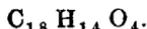
## Dibromäthylenbenzoylcarbonsäure;

ob die beiden Bromatome symmetrisch oder unsymmetrisch sich theilt haben, muss unentschieden bleiben. Der Körper stellt lange, weisse Prismen mit Endpyramiden dar und schmilzt unter Zersetzung bei 270—272°, fängt indessen schon bei 260° an zu erweichen. Von heissem Wasser wird er nicht gelöst, dagegen von heissem Alkohol.

## 6) Verhalten der (ortho)Aethylenbenzoylcarbonsäure gegen Natriumamalgam.

Man unterwirft die Lösung von 1 Th. der Säure in verdünnter überschüssiger Kalilauge bei Zimmertemperatur der 3 bis 4stündigen Einwirkung von 100 Th. 2procentigen Natriumamalgams. Die von dem Quecksilber abgegoessene Flüssigkeit giebt mit Salzsäure angesäuert eine weisse, krystallinische Fällung, welche mit Ammoniak zuerst extrahirt und mit Wasser abgewaschen sehr leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wird.

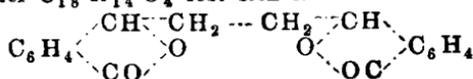
Die Analyse führte zu der Formel



	Berechnet.	Gefunden.
C	73.47	73.28
H	4.76	5.13.

Der Körper bildet schöne, lange, seidenglänzende Nadeln, die bei 208—210° schmelzen. Sie sind nicht in heissem Wasser, nur schwer selbst in heissem Alkohol löslich. Sie lassen sich mit wässrigem Ammoniak kochen, ohne dabei in Lösung zu gehen, Kalilauge dagegen löst sie beim längeren Kochen auf, Säuren fallen aus diesen Lösungen die ursprüngliche Substanz wieder aus.

Die Formel  $\text{C}_{18} \text{H}_{14} \text{O}_4$  löst sich in



auf, der Körper ist demnach das lactidartige Anhydrid der (ortho) Aethylenbenzhydrylicarbonsäure.

Versuche, aus dieser Verbindung analog, wie wir durch Erhitzen der alkalischen Lösung der Benzhydrylicarbonsäure die Zimmtsäure erhalten haben, eine zweibasische Säure zu gewinnen, sind erfolglos geblieben. Wir erhielten allerdings durch längeres Erhitzen der alkalischen Lösung auf 200° eine in Ammoniak lösliche Substanz, doch die beträchtlichen Mengen amorpher Nebenproducte haben die Abscheidung einer reinen Verbindung verhindert.

**563. Ferd. Tiemann u. Leo Lewy: Ueber Resorcinaldehyd, Resorcylaldehyd und einige Abkömmlinge dieser Verbindungen.**

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. November von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. Reimer und einigen anderen Freunden wiederholt über Aldehyde berichtet, welche mittelst der Chloroformreaction aus phenolartigen Verbindungen erhalten wurden. Seit einiger Zeit sind auch die dihydroxylierten Benzole in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen.

Wir speciell haben die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Resorcin etwas eingehender studirt und versucht, Beziehungen der dabei gebildeten Aldehyde zu bereits bekannten, eventuell in der Natur vorkommenden Körpern aufzufinden.

Unter dem Einflusse starker Alkalilösungen condensiren sich die dihydroxylierten Benzole mit den daraus durch die Chloroformreaction gebildeten Aldehyden im Allgemeinen weit leichter zu Farbstoffen als die einfacher zusammengesetzten Phenole mit ihren Aldehydabkömmlingen; will man aus dihydroxylierten Benzolen irgend wie namhafte Ausbeuten bei der Chloroformreaction erhalten, so empfiehlt es sich daher, mit verdünnteren Lösungen als den gewöhnlich benutzten zu arbeiten, gleichwohl aber einen sehr erheblichen Ueberschuss von Alkali und Chloroform anzuwenden.

Das Steigen der Ausbeuten bei Vermehrung der zuletzt genannten beiden Reagentien erklärt sich nach unserer Ansicht dadurch, dass nicht die gesammte Menge, sondern nur ein Theil der daraus gebildeten Ameisensäure im Entstehungszustande mit den vorhandenen Aldehyden in Reaction tritt. Dies wird aber um so mehr der Fall sein, jemehr Ameisensäure erzeugt wird.

Bei der Darstellung von Aldehyden aus Resorcin haben wir das Innehalten der folgenden Bedingungen zweckmässig gefunden: