

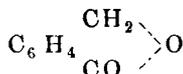
des CO überschätzt. Zeigen sich bei Heizungen irgend welche nachtheilige Wirkungen, so dürften diese in vielen Fällen auf andere Ursachen zurück zu führen sein als auf den Gehalt an CO.

Berlin, im Januar 1878.

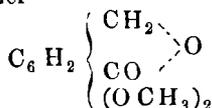
52. Julius Hessert: Ueber das Phtalid (Phtalaldehyd) und das Mekonin.

(Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissenschaften in München.¹⁾
(Eingegangen am 31. Januar.)

In einer früheren Mittheilung über den Phtalaldehyd²⁾ habe ich das Verhalten dieses Körpers beschrieben und daraus den Schluss gezogen, dass ihm unmöglich die Formel $C_6 H_4 (COH)_2$ zukommen könne. Andererseits habe ich es aber unterlassen, eine bestimmte Ansicht über seine Natur auszusprechen, weil es schwierig schien, alle Reactionen mit einer der denkbaren Formen in Einklang zu bringen. Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat sich nun herausgestellt, dass die Bedenken, welche mich verhindert hatten, aus dem Verhalten des Phtalaldehyds gegen Alkalien die einfache Folgerung zu ziehen, dass dieser Körper ein lactidähnliches Anhydrid von der Zusammensetzung



sei, unbegründet sind, und dass derselbe daher vollständig dem Mekonin entspricht, für welches Beckett und Alder Wright³⁾ bereits im Jahre 1876 die Formel



aufgestellt haben. Der bisher Phtalaldehyd genannte Körper ist daher jetzt als Anhydrid der Benzolorthoalkoholsäure



zu betrachten, wofür ich der Kürze halber die Bezeichnung „Phtalid“ vorschlage.

Phtalid und saures schwefligsaures Natron.

Kolbe und Wischin⁴⁾ sagen in ihrer Notiz über den Phtalaldehyd:

¹⁾ Der Akademie vorgelegt in der Sitzung vom 5. Januar 1878.

²⁾ Diese Berichte X, 1445.

³⁾ Journ. of the Chem. Soc. 29, 281.

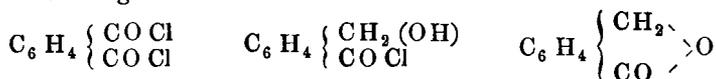
⁴⁾ Zeitschr. f. Chemie [2] 2, 315.

„Wird die warme, wässrige Lösung mit einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsauren Natron vermischt, so geseht die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einer aus langen, zarten, seidglänzenden Nadeln bestehenden Masse, wahrscheinlich schwefligsaures Phtalsäure-Aldehyd-Natron.“

Diese Angabe war es, welche hauptsächlich dazu beigetragen hat, dass ich dem Phtalid trotz seines von den Aldehyden so abweichenden Verhaltens doch längere Zeit die oben angeführte Formel nicht zuschreiben zu können glaubte. Erst nach meiner ersten Publication studirte ich diese Reaction genauer und fand, dass die Angabe auf einem Irrthum beruht, die ausgeschiedenen Nadeln bestehen aus unveränderter Substanz und Aether entzieht dieselbe der Lösung vollständig.

Entstehung des Phtalids aus Phtalsäurechlorid.

Die Bildung eines wie das Phtalid zusammengesetzten Körpers bei der Reduction des Chlorids hat auf den ersten Blick etwas Befremdendes, lässt sich aber leicht erklären, wenn man sich der Beobachtungen von Baeyer¹⁾ über das Verhalten von Jodwasserstoff gegen Säurechloride erinnert. Dieses Reagens wirkt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur im Allgemeinen auf Säurechloride z. B. auf Benzoylchlorür nicht ein, reducirt dagegen augenblicklich das Phtalsäurechlorid. Offenbar liegt der Grund dieses verschiedenen Verhaltens in der gegenseitigen Einwirkung der in der Orthostellung befindlichen COCl-Gruppen. Ist jedoch die eine dieser Gruppen reducirt, so hört für die andere diese Beeinflussung auf und sie befindet sich nun unter denselben Bedingungen, wie das COCl im Benzoylchlorür. Die eine Gruppe wird dabei sofort in die Alkoholgruppe verwandelt, welche sich mit dem intact gebliebenen COCl zum Anhydrid vereinigt:



Benzolorthoalkoholsäure. Die in der ersten Mittheilung beschriebene Phtalaldehydsäure, welche bei der Behandlung von Phtalid mit Alkalien entsteht und beim Kochen mit Wasser oder beim trocknen Erhitzen auf 118° wieder in Phtalid übergeht, ist Benzolorthoalkoholsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot (\text{OH})$, wie aus dem Verhalten des Phtalids gegen wässrige Jodwasserstoffsäure unzweifelhaft hervorgeht.

Verhalten des Phtalids gegen Jodwasserstoffsäure.

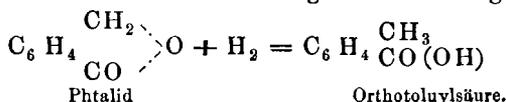
Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° wirkt in der Kälte nicht auf Phtalid ein, wohl aber schon bei gelindem Erwärmen. Wird

¹⁾ Diese Berichte X, 123.

Phtalid mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, so bildet sich Orthotoluylsäure, welche der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. Zur Reinigung wurde das ätherische Extract mit kohlensaurem Ammoniak geschüttelt, aus letzterem die Säure durch Salzsäure ausgefällt und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 102—103° (Fittig 102°) und zeigt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Orthotoluylsäure:

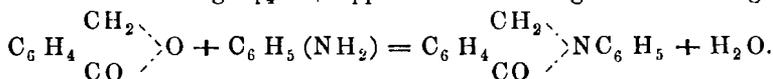
	Ber. f. $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot COOH$	Gefunden.
C	70.59	70.48
H	5.88	5.84.

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:

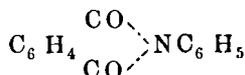


Verhalten des Phtalids gegen Anilin: Phtalidanil.

Die in der ersten Mittheilung beschriebene Anilinverbindung von der Zusammensetzung $C_{14}NOH_{11}$ entsteht nach folgender Gleichung:



Hiermit stimmt das Verhalten der Substanz gegen Oxydationsmittel vollständig überein. Chromsäure in Eisessig gelöst, giebt nämlich beim Erwärmen Phtalanil

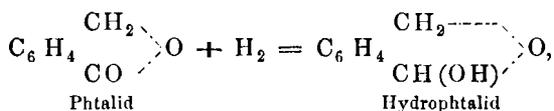


und alkalische Permanganatlösung beim längeren Kochen Phtalanilsäure.

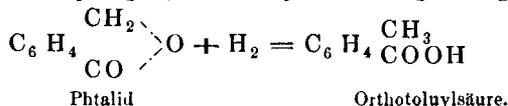
Hydrophtalid. Natriumamalgam wirkt wie bereits a. a. O. angegeben auf Phtalid in alkalischer Lösung nicht reducirend ein, indem nur Benzolorthoalkoholsäure gebildet wird. In saurer Lösung entsteht dagegen als Hauptprodukt ein syrupartiger Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$, das Hydrophtalid. Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der diese Reduction von Statten geht, schien anfangs gegen die oben angenommene Formel des Phtalids zu sprechen, weil diese in Bezug auf die Anordnung des sauerstoffhaltigen Theils dem Benzoësäurebenzyläther entspricht, von dem man ebensowenig, wie von den anderen Aethern der Benzoësäure wusste, dass er leicht reducirbar sei. Indessen hat sich auch diese Schwierigkeit dadurch gehoben, dass, wie Hr. Baeyer mir mitgetheilt hat, der Benzoësäureäthyl- und phenyläther durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung sehr leicht reducirt wird, eine Reaction, welche allgemeinerer Natur

zu sein scheint, da auch der Phtalsäureäthyl- und phenyläther sich ähnlich verhält. Diese Neigung, Wasserstoff aufzunehmen, kann übrigens nicht überraschen, da auch die freie Benzoësäure nach Herrmann ¹⁾ durch Natriumamalgam in saurer Lösung reducirt und zum grössten Theil in Benzylalkohol übergeführt wird.

Da nach den allerdings nur vorläufigen Versuchen die Wasserstoffaddition bei den Aethern der Benzoësäure nicht von dem Anhydridsauerstoff, sondern von der CO-Gruppe abhängt, so kann es kaum zweifelhaft sein, dass die Reduction des Phtalids durch Natriumamalgam in saurer Lösung nach folgender Gleichung verläuft:

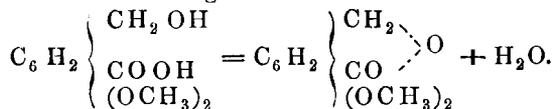


während Jodwasserstoff die mit dem Hydrophtalid isomere Orthotoluylsäure durch Sprengung der Anhydridbindung erzeugt:



Dimethoxyirte Benzolorthoalkoholsäure (Mekoninsäure).

Beckett und Alder Wright haben a. a. O. die Löslichkeit des Mekonins in Alkalien dadurch erklärt, dass dasselbe Wasser aufnimmt unter Bildung einer Alkoholsäure, welche bei der Abscheidung durch eine stärkere Säure sofort wieder unter Verlust des gebundenen Wassers in Mekonin zurückgeführt wird:



Meines Wissens haben weder die genannten Autoren noch andere Chemiker ein Salz dieser hypothetischen Säure, welche man auch Mekoninsäure nennen kann, untersucht, ich habe deshalb diese Lücke auszufüllen gesucht. Löst man Mekonin in Barytwasser und verdampft die Lösung nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure auf dem Wasserbade zur Trockne, so erhält man ein gummiartiges Barytsalz der Mekoninsäure von der Zusammensetzung



Ba	Gefunden.	Berechnet.
Ba	24.46	24.51.

Die Mekoninsäure ist also, wie die Theorie es verlangt, eine einbasische Säure.

¹⁾ Liebig's Ann. 132, 75.

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich, und giebt beim Zersetzen mit einer stärkeren Säure Mekonin, es findet hier also die Wasserabspaltung leichter statt als beim Phtalid. Mit Silbernitrat und Kupferchlorid giebt die concentrirte Lösung des Salzes Niederschläge, welche sich beim Erhitzen unter Bildung von freiem Mekonin zersetzen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

53. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die katalytische Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf ein Gemenge von Brom und Essigsäure oder Ameisensäure.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Im Anschluss an die S. 2102 des vorigen Jahrgangs der Berichte veröffentlichten Untersuchungen über die eigenthümliche Wirkung, welche verhältnissmässig kleine Quantitäten von Schwefelkohlenstoff auf ein Gemenge gleicher Molekulargewichte Brom und Essigsäure ausüben, haben wir zur Vervollständigung noch einige weitere Beobachtungen nachzutragen.

Als eines der wichtigsten Resultate, zu denen wir in der letzten Zeit gelangt sind, erscheint uns die Thatsache, dass die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs nicht allein die Bildung eines Additionsproduktes veranlasst, sondern auch die substituierende Wirkung des Broms auf die Essigsäure begünstigt.

Wie uns directe Versuche gezeigt haben, wirken Brom und Essigsäure selbst bei 40stündigem Erhitzen im Wasserbade nicht auf einander ein. Die Mischung der beiden Körper besitzt nach wie vor dem Erhitzen dieselbe dunkle, undurchsichtige Farbe und beim Oeffnen der Röhre ist nicht der mindeste Druck zu bemerken. Wird jedoch der Brom-Essigsäuremischung eine verhältnissmässig kleine Menge Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und dann im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt, so lässt sich schon nach 6stündigem Erhitzen eine sehr deutliche Einwirkung wahrnehmen. Die Mischung ist viel heller und ganz durchsichtig geworden und beim Aufblasen der Röhre vor der Lampe entweicht Bromwasserstoff in Strömen und unter heftigem Druck. Bei einem zweiten Versuche, in der gleichen Weise unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff ausgeführt, wurde schon nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade die Röhre zertrümmert, ein Beweis, dass schon innerhalb dieser kurzen Zeit die Substitution von Wasserstoff durch Brom zum grössten Theile vor sich gegangen war.

Bei diesen Versuchen haben wir weiter die Beobachtung gemacht, dass bei genügend langem Erhitzen im Wasserbade die Bildung