

Mittheilungen.

250. S. Gabriel und A. Michael: Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride.

IV. Mittheilung.

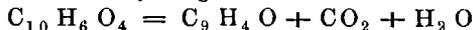
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 29. April von Hrn. Gabriel.)

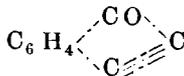
I. Derivate der Phtalylessigsäure.

8) Untersuchung des gelben Körpers C_9H_4O .

Für den bei der Bereitung von Phtalylessigsäure als Nebenproduct auftretenden und durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phtalylessigsäure darstellbaren, gelben Körper haben wir früher ¹⁾ die Formel C_9H_4O aufgestellt und ihren Zusammenhang mit der Formel der Phtalylessigsäure durch die Gleichung



gegeben; als einfachsten Ausdruck hatten wir mit Zugrundelegung der Constitutionsformel der Phtalylessigsäure die Formel



für den gelben Körper aufgestellt.

Dass dem Körper indess eine so einfache Constitution nicht zukommt, schien uns schon durch den hohen Schmelzpunkt angedeutet; es ergab sich nämlich bei einem Versuch, die Dampfdichte der Substanz zu nehmen, dass eine Schmelzung noch nicht bei 447° eintritt. Die Wahrnehmung ferner, dass der gelbe Körper weder Wasserstoff aufnimmt (bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Jod bei 200°), noch mit Brom Additionsprodukte bildet, stand wenig mit dem allgemeinen Verhalten einer ungesättigten Verbindung im Einklang, welche nach obiger Formel vorliegen musste.

Es war also anzunehmen, dass eine Polymerisation eingetreten wäre, und diese Voraussetzung konnte nicht befremden, da die polymerisirend wirkende, concentrirte Schwefelsäure zur Herstellung des gelben Körpers verwendet worden war.

Um Derivate zu gewinnen, welche eventuell zur Aufklärung der Moleculargrösse dienen konnten, wurde Kalilauge als Agens in Anwendung gebracht: es zeigt sich, dass dieses so oft erfolgreich zur Spaltung von Diketonen benutzte Mittel selbst oberhalb 100° ohne Einwirkung blieb. Dagegen gelang es uns durch schmelzendes Kali eine Reaction auf den so widerstandsfähigen Körper auszuüben.

¹⁾ Diese Berichte X, 1557.

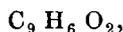
Bringt man nämlich Stangenkali mit sehr wenig Wasser im Silber-
 tigel zum Schmelzen und trägt den gelben Körper in kleinen Por-
 tionen unter Umrühren ein, so tritt, wenn der grösste Theil des zu-
 gesetzten Wassers entwichen ist, eine Farbenänderung ein: die gelben
 Partikeln werden grau bis braun; man setzt das Erhitzen fort, bis
 eine Probe der in der klaren Kalischmelze befindlichen braunen Klümp-
 chen sich in Wasser völlig löst; dann wird die ganze Schmelze nach
 dem Erkalten in Wasser aufgelöst. Die alkalische Flüssigkeit scheidet
 auf Säurezusatz eine mehr oder weniger schmutzig gefärbte, beim
 Kochen sich zusammenballende, bald erhärtende Fällung ab, welche
 man abfiltrirt, in Ammoniak löst und auf dem Wasserbade zur Trock-
 niss eindampft. Digerirt man den braun bis gelb gefärbten Rückstand
 mit Wasser und Alkohol, so gehen die Farbstoffe grösstentheils
 in Lösung, während ein weissliches, krystallinisches Pulver zurückbleibt.
 Löst man dieses wiederum in Ammoniak, bringt man die Lösung zur
 Trockniss und verfährt wie vorher, so bleibt ein bedeutend reineres
 Pulver zurück. Durch nochmalige Behandlung mit Ammoniak u. s. w.
 ist das zurückbleibende Pulver für die folgenden Operationen rein
 genug; man löst es in Ammoniak und fällt mit überschüssiger Salz-
 säure; jetzt ist der in der Hitze sich zusammenballende und schnell er-
 härtende Niederschlag rein weiss; man löst ihn in kochendem Alkohol
 oder Eisessig und fügt das 4—5fache Volumen siedenden Wassers
 zur Lösung, aus der sich dann beim Erkalten meist unter zuvoriger
 milchiger Trübung farblose Krystalle absetzen.

Aus den wässrig-alkoholischen Auszügen der eingedampften Am-
 moniaksalze können durch wiederholtes Eindampfen und entsprechende
 Behandlung neue Mengen des weissen Pulvers gewonnen werden.

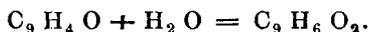
Die erhaltenen Krystalle stellen dicke, breite Prismen dar, die
 häufig zu Gruppen vereint auftreten. Der Körper schmilzt bei
 259—261⁰ (uncorr.), ist leicht in Alkohol, Eisessig und Aether, schwer
 löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch die Analyse ergab
 sich die Zusammensetzung

	Gefunden		Berechnet
C	74.85	74.22	73.97
H	4.34	4.24	4.11.

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Formel



wonach unser Körper in folgender Weise aus der gelben Verbindung
 gebildet erscheint:

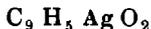


Der Körper $\text{C}_9 \text{H}_6 \text{O}_2$ ist, wie aus der Darstellung ersichtlich,
 in Alkalien leicht löslich, also saurer Natur; um die Basicität festzu-
 stellen, ward ein Silbersalz bereitet durch Lösen der Säure in genü-

gender Menge Ammoniak und Fälln mit Silbernitrat; der entstehende weisse, schleimige Niederschlag enthielt bei 80° getrocknet

	Gefunden	Berechnet
Ag	42.37	42.69.

Dem berechneten Werth liegt die Formel

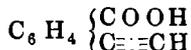


zu Grunde. Dem entsprechend ist das Natriumsalz zusammengesetzt:

	Gefunden	Berechnet
Na	13.74	13.69.

Einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Moleculargrösse des Körpers geben die Salze aber nicht ab; diese sollte vielmehr durch eine Dampfdichte im Schwefeldampf ermittelt werden; leider blieb der Versuch erfolglos, da die Substanz bei 447° theilweise verkohlte.

Nimmt man aber an, dass die oben für den gelben Körper aufgestellte Constitutionsformel die richtige sei, so liesse sich die durch Wasseraufnahme gebildete Säure einfach durch die Formel



geben, d. h. als Acetenylbenzoësäure auffassen. Hiermit steht indess ihr Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff nicht im Einklang, da sie weder durch Behandlung mit Natriumamalgam, noch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200° Wasserstoff aufnimmt.

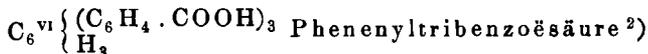
Ein erwünschter Anhalt für die Moleculargrösse der Säure konnte jedoch gewonnen werden, wenn es gelang den ihr zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff durch Abspaltung der Carboxylgruppen zu isoliren. Zu dem Ende wurde die Säure über schwach glühenden Kalk destillirt; dabei sollte, wenn in der That Acetenylbenzoësäure vorlag, Acetenylbenzol entstehen:



in Wirklichkeit aber bildet sich das von Engler und Heine¹⁾ entdeckte Triphenylbenzol, wie durch genauen Vergleich einer zu Gebot stehenden Probe des letzteren (der Schmelzpunkt lag nach unserem Thermometer bei 170—171°) und ausserdem durch eine Analyse dargethan wurde. Da nun das Molecül des Triphenylbenzols $C_{24} H_{18}$ dreimal so gross ist, als das des Acetenylbenzols, so muss auch die Formel der Säure $C_9 H_6 O_2$ verdreifacht werden, also



sein, was sich zu



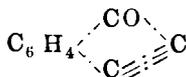
aflöst. Der gelbe Körper aber, welcher $3 H_2 O$ weniger enthält als

1) Engler und Heine, diese Berichte VI, 638; vgl. auch VII, 1128.

2) Phenyl ($C_6 H_5$)^{III} gebildet nach Analogie von Methenyl (CH)^{III}.

die Säure, wird, wenn man den zweiwerthigen Rest $(C_6H_4 \cdot CO)^{II}$ Benzoylen¹⁾ nennen will, als

$C_6^{VI} \cdot (C_6H_4 \cdot CO)_3^{II}$ Ortho-Tribenzoylenbenzol bezeichnet werden können, und was die Bildung dieses Körpers angeht, so liegt die Annahme nahe, dass aus Phtalylessigsäure zunächst Benzoylenacetylen



entstanden und dieses zu Tribenzoylenbenzol polymerisirt sei, in ähnlicher Weise wie eine Polymerisation von Acetylen C_2H_2 zu Benzol C_6H_6 stattfindet.

9) Bromirung von Acetophenoncarbonsäure²⁾.

Wenn feuchtes Brom auf Phtalylessigsäure wirkt, so erhält man dreifach bromirte Acetophenoncarbonsäure $CBr_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, und das Auftreten dieses hoch bromirten Products erklärt sich aus dem Umstande, dass Phtalylessigsäure zunächst unter Wasseraufnahme in Benzoylessigcarbonsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ übergeht, und die aus letzterer durch Kohlensäureabspaltung entstehende Acetophenoncarbonsäure im *status nascendi* einer energischen Bromirung besonders zugänglich erscheint. In analoger Weise wird Malonsäure in wässriger Lösung durch Brom, grösstentheils in Tribromessigsäure und Kohlensäure verwandelt³⁾.

Dass dagegen die Einwirkung von Brom auf fertig gebildete Acetophenoncarbonsäure in der That nicht bis zur Bildung eines Tribromsubstitutionsproductes führt, zeigen die folgenden Versuche.

Wird eine Lösung von

2 Thl. Acetophenoncarbonsäure (1 Mol.)

2 - Brom (1 Mol.)

in 40 - Eisessig

im verkorkten Rohr auf 100^0 erhitzt, so tritt sofort Entfärbung der braunrothen Flüssigkeit ein; man verdampft sie darnach über freiem Feuer und schliesslich auf dem Wasserbade. Der nach dem Entweichen des Eisessigs und der gebildeten Bromwasserstoffsäure bleibende Rückstand löst sich in warmem Alkohol und gesteht bei dessen Erkalten zu einem Krystallbrei, den man abfiltrirt und mit verdünntem

¹⁾ „Benzoylen“ hat man früher als Bezeichnung für den Atomcomplex $(C_6H_5 \cdot CH)$ vorgeschlagen, der aber neuerdings rationeller durch „Benzyliden“ gegeben wird. Man hat nämlich

$(CH_3 \cdot CH_2)^I$	Aethyl	$(C_6H_5 \cdot CH_2)^I$	Benzyl
$(CH_3 \cdot CH)^{II}$	Aethyliden	$(C_6H_5 \cdot CH)^{II}$	Benzyliden
$(CH_2 \cdot CH_2)^{III}$	Aethylen	$(C_6H_4 \cdot CH_2)^{II}$	Benzoylen

²⁾ Diese Berichte X, 1554, 2199.

³⁾ Petrieff, diese Berichte VIII, 730.

Alkohol auswäscht. Die Mutterlaugen geben auf vorsichtigem Wasserzuzatz anfänglich noch krystallisierende Fällungen, darnach wird durch mehr Wasser eine milchige Trübung hervorgerufen, welche sich zu einer öligen Masse (A) vereinigt.

Die erhaltenen Krystallmassen verwandeln sich, ein- bis zweimal aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in lange, breite, biegsame Nadeln, welche schwach gelbliche Farbe besitzen, bei 132—133° (uncorr.) schmelzen und in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich sind. Die Analysen des Körpers ergaben

	Versuch				Theorie
C	48.48	48.30	—	—	48.00
H	2.23	2.22	—	—	2.21
Br	—	—	35.18	35.64	35.56

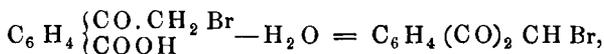
Den theoretischen Zahlen ist die Formel



zu Grunde gelegt, und die Bildung einer solcher Verbindung aus Acetophenoncarbonsäure erklärt sich aus folgender Gleichung:



Man kann also annehmen, dass zunächst eine Monobromacetophenoncarbonsäure gebildet wurde, darnach ans ihren (in der Orthostellung befindlichen) Seitenketten die Elemente des Wassers ausgetreten sind:



und dass mithin die Verbindung $\text{C}_9 \text{H}_5 \text{O}_2 \text{Br}$ als Brommethylenphtalyl oder Brommethylenphenylendiketon aufzufassen ist.

Bis jetzt haben wir vergeblich versucht durch Einwirkung reducirender Mittel zum entsprechenden bromfreien Körper, dem Methylenphtalyl ($\text{C}_9 \text{H}_6 \text{O}_2$) zu gelangen; eine Lösung des bromhaltigen Körpers in Eisessig wurde mit etwas Platinchlorid versetzt und Zinkstäbe eingestellt; trotz heftiger und andauernder Wasserstoffentwicklung fand keine Elimination des Broms statt; bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (bei 200°) verlief die Reduction nicht im gewünschten Sinne, indem, offenbar unter zuvoriger Rückbildung von Acetophenoncarbonsäure Orthoäthylbenzoësäure auftrat; Natriumamalgam konnte aus dem Grunde nicht zur Verwendung kommen, weil die Substanz in Wasser unlöslich ist und in alkoholischer Lösung durch Alkali unter Bräunung zersetzt wird. Von wässrigen Alkalien wird der Bromkörper erst beim Kochen gelöst und zersetzt: in den alkalischen Flüssigkeiten lässt sich dann Bromwasserstoffsäure nachweisen, und überschüssige Säure ruft in den nicht zu

verdünnten Lösungen eine ölige Fällung hervor, welche aus Mangel an Material nicht weiter untersucht wurde.

Dagegen gelang es uns einen anderen, mit dem Brommethylphtalyl offenbar in Zusammenhang stehenden, bromfreien Körper aus dem oben erwähnten, öligen Nebenproduct (A) herzustellen. Man kocht das Oel so lange mit Wasser, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr stechend riechen; es verflüchtigt sich nämlich ein in geringer Menge auftretendes Oel, dessen Dämpfe Augen und empfindlichere Stellen der Haut heftig und anhaltend reizen. Die zurückbleibende, wässrige Lösung wird von geringen Mengen Harzes abfiltrirt und scheidet nach dem Erkalten besonders schnell beim Reiben mit einem Glasstab ein krystallinisches Pulver ab, welches aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Diese Substanz stellt lange, beiderseitig zugespitzte, gelbliche Nadeln dar, welche bei 145—146° schmelzen und schon bei 100°, jedoch schneller und unter partieller Zersetzung bei höherer Temperatur in langen, breiten, verästelten Krystallen sublimiren.

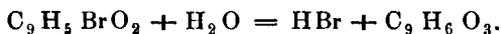
Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	66.92	66.66
H	4.12	3.70.

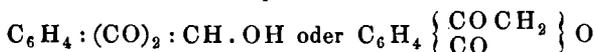
Letztere Zahlen berechnen sich für eine Formel



welche mit der des Brommethylphtalyls in folgende Beziehung gebracht werden kann:



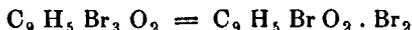
Darnach wird für den Körper die Constitutionsformel



wahrscheinlich gemacht. Wir bemerken indess ausdrücklich, dass die directe Ueberführung des bromhaltigen Körpers in den bromfreien mittelst Alkalien oder Wasser bei höherer Temperatur nicht gelang, und dass andererseits die spärlichen Mengen der als Nebenproduct auftretenden, bromfreien Verbindung eine genauere Untersuchung ausgeschlossen.

Das Brommethylphtalyl zeigt ein eigenthümliches Verhalten gegen Brom; digerirt man nämlich in geschlossenen Gefässen bei 100° ein Gemisch gleicher Moleküle beider Körper in Chloroform gelöst, so wird das Brom aufgenommen (etwaiger Ueberschuss von Brom bleibt zurück). Beim Verdampfen des Chloroforms entweichen keine oder höchst geringe Mengen von Bromwasserstoff, so dass eine Addition, nicht Substitution von Brom stattgefunden haben konnte. In der

That gab das als Rückstand bleibende, bald erstarrende Oel aus Alkohol umkrystallisirt Zahlen, welche auf die Formel



hindeuten.

	Berechnet	Gefunden		
C	28.05	28.33	28.42	—
H	1.30	1.38	1.37	—
Br	62.34	—	—	61.92.

Das Dibromür des Brommetylenphtalyls tritt in glasglänzenden, farblosen, rhomboëderartigen Krystallen auf, welche bei $117\frac{1}{2}$ — $118\frac{1}{2}$ ^o (uncorr.) schmelzen und in heissem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig leicht löslich sind.

III. Einwirkung von Natriumpropionat auf ein Gemisch von Phtalsäure- und Propionsäureanhydrid.

Um zu einer der Phtalylessigsäure homologen Säure zu gelangen haben wir eine Gemisch von

- 1 Th. Phtalsäureanhydrid,
- 2 - Propionsäureanhydrid,
- 0.2 - Propionsaures Natrium

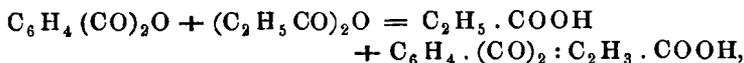
am Luftkühlrohr erhitzt; die Reaction tritt schneller als bei der Bildung der Phtalylessigsäure ein; schon nach 20 Minuten beginnt die Abscheidung von Krystallen, was aber nicht eintritt, wenn im Propionsäureanhydrid selbst geringe Mengen Propionsäure enthalten sind. Nach Verlauf von $\frac{3}{4}$ Stunden wird die Operation unterbrochen, das Reactionsproduct in ca. 10 procentiger Essigsäure unter Kochen gelöst und noch heiss vom Harz abfiltrirt. Das Filtrat trübt sich beim Erkalten unter Abscheidung von Krystallen, welche in heissem Alkohol gelöst in feinen, glatten, häufig zu kugligen Aggregaten vereinten Nadeln anschiessen, bei 245 — 248^o ohne Zersetzung schmelzen und bald unter dieser Temperatur erstarren. Die Analysen ergaben, dass ein Körper von der Formel



vorliege.

	Gefunden			Berechnet
C	64.24	64.24	64.33	64.71
H	4.29	4.05	4.11	3.92.

Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich wie folgt geben:

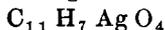


d. h. sie ist als eine

Phtalylpropionsäure

zu bezeichnen. Von ihrer Constitution wird weiter unten die Rede sein.

Das Silbersalz der Phtalylpropionsäure bildet einen feinpulverigen Niederschlag, der bei 80° getrocknet nach der Formel

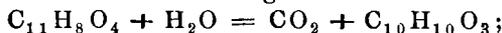


zusammengesetzt ist:

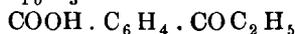
	Berechnet	Gefunden
Ag	34.73	34.62.

Die heisse Lösung der Phtalylpropionsäure in Ammoniak scheidet auf Säurezusatz einen stickstoffhaltigen, in feinen, irisirenden Blättchen auftretenden Körper ab, welcher unter vorherigem Erweichen bei 193—195° schmilzt. Dass hier ein Phtalylpropionamid $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{NH}_2$ vorliegt, ist aus der Bildung eines analogen Körpers aus der Phtalylessigsäure zu schliessen, mit welcher die Phtalylpropionsäure überhaupt grosse Aehnlichkeit hat, wie besonders die folgenden Versuche beweisen.

Beim Kochen der Phtalylpropionsäure mit überschüssigem Alkali zersetzt sie sich nach der Gleichung:



Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ löst sich in



auf, der neue Körper kann also

Propiophenoncarbonsäure

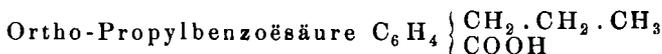
genannt werden: Phtalylessigsäure giebt unter denselben Bedingungen Acetophenoncarbonsäure. Zur Gewinnung der Propiophenoncarbonsäure wird die einige Zeit gekochte alkalische Lösung der Phtalylpropionsäure mit Salzsäure übersättigt und mit Aether extrahirt; beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein bald erstarrendes Oel, welches in warmem, verdünntem Alkohol gelöst, sich in feinen, farblosen, bei 91—92° schmelzenden Nadeln abscheidet. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$
C	67.43	67.41
H	5.76	5.62.

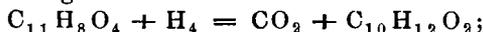
Propionphenoncarbonsaures Silber $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{AgO}_3$ stellt ziemlich wasserlösliche, lange, feine Nadeln dar, welche bei 100° für die Analyse getrocknet wurden:

	Berechnet	Gefunden
Ag	37.89	37.50.

Durch fünfstündige Einwirkung (bei 200°) von 10 Th. Jodwasserstoffsäure (Sdpkt. 127°) und 1 Th. rothen Phosphors auf 1 Th. Phtalylpropionsäure entsteht:



nach der Gleichung:



aus Phtalylessigsäure sahen wir durch dieselben Agentien Aethylbenzoësäure entstehen. Propylbenzoësäure wird der Reactionsmasse

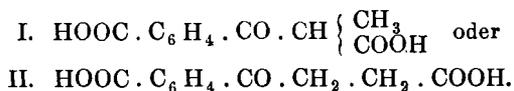
durch Aether entzogen und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Blättchen und Schuppen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 58° schmelzen. Als analytische Belege dienen die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	73.03	73.17
H	7.54	7.32.

Isomer, doch nicht identisch, mit vorstehendem Körper ist die Cuminsäure: sie gehört der Parareihe an und enthält wahrscheinlich nicht den Normalpropyl-, sondern den Isopropylrest.

Zur Constitution der Phtalylpropionsäure. Das Verhalten der Phtalylpropionsäure gegen Alkalien bietet einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Stellung, welche die Phtalylgruppe (C_6H_4): $(CO)_2$ ^{II} in der Propionsäure eingenommen hat. Bekanntlich zeigen Ketonensäuren, je nachdem sie den Ketonrest ($C_n H_{2n+1} \cdot CO$)^I und die Carboxylgruppe an einem und demselben Kohlenstoffatom oder an verschiedenen gebunden enthalten, ein sehr abweichendes Verhalten gegen Alkalien; als Beispiel hierfür diene beziehungsweise die Benzoylessigcarbonsäure und die β -Acetylpropionsäure: jene Säure wird schon beim gelinden Erwärmen in Kohlensäure und Acetophenoncarbonsäure zersetzt, diese kann mit Alkalilösungen gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Phtalylessigsäure geht bei Behandlung mit Alkalien zuerst unter Wasseraufnahme in die zweibasische Benzoylessigcarbonsäure über; unzweifelhaft erleidet die Phtalylpropionsäure zunächst eine ähnliche Zersetzung; sie geht also, jenachdem dem Phtalylrest in ihr die α - oder β -Stellung zukommt, in eine Säure von folgender Zusammensetzung über:



Besitzt nun die Phtalylpropionsäure die β -Stellung, so sollte man von dem intermediären Produkt II eine gewisse Stabilität gegen Alkalien voraussetzen. Der Versuch hat gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass diese Säure mit derselben Leichtigkeit in Propiophenoncarbonsäure übergeht, wie aus der Benzoylessigcarbonsäure Acetophenoncarbonsäure entsteht. Wir glauben demnach, dass die Auffassung der Phtalylpropionsäure als α -Säure den Vorzug verdient.

Abgesehen von dem eben erwähnten Verhalten gegen Alkalien sprechen theoretische Gründe für die α -Stellung; man kann nämlich annehmen, dass sich bei der Bildung der α -Säure die zuerst von Markownikoff ausgesprochene Regel bestätigt, nach welcher bei Fettsäuren den Wasserstoffatomen des mit einer Carboxylgruppe un-

mittelbar verbundenen Kohlenstoffatoms eine grössere Reactionsfähigkeit zukommt, als sie diejenigen Wasserstoffatome besitzen, welche an Kohlenstoffatomen haften, die mit der Carboxylgruppe nicht in directer Verbindung stehen.

Misst man der Markownikoff'schen¹⁾ Ansicht, die sich vielfach bestätigt, allgemeinere Bedeutung zu, so kann man schliessen, dass bei jeder aus einer Fettsäure (resp. deren Anhydride) und einem anderen Körper durch Wasserentziehung hergestellten Verbindung der Rest des letzteren die α -Stellung einnimmt; dem gegenüber wird betreffs der aus Aldehyden und Säureanhydriden durch wasserentziehende Mittel gewonnenen Verbindungen von den HHrn. Perkin²⁾, und Baeyer und Tönnies³⁾ stets angenommen, dass der Aldehydrest eine gegen die Carboxylgruppe möglichst entfernte Stellung einnimmt⁴⁾.

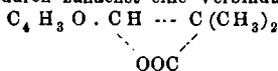
Die vorliegende Frage lässt sich selbstverständlich nur experimentell zum Austrag bringen, vielleicht wird folgende Untersuchung dabei mitwirken können: wir haben Versuche angestellt, einerseits durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenylaceton eine Oxyssäure zu gewinnen, welche durch Reduction die α -Benzylpropionsäure liefern würde, andererseits die von Perkin durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Propionsäureanhydrid erhaltene Phenylcrotonsäure durch nascirenden Wasserstoff in Benzylpropionsäure überzuführen und die beiden Säuren einer genauen Vergleichung zu unterwerfen. Ueber den Ausfall der noch nicht abgeschlossenen Versuche werden wir später berichten.

1) Markownikoff, Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 348.

2) Perkin, Journ. Chem. Soc. XXXI, 338; XXXII, 660.

3) Diese Berichte X, 1064.

4) Das von HHrn. Baeyer & Tönnies (loc. cit.) beobachtete Verhalten des Isobuttersäureanhydrides gegen Furfurol und isobuttersaures Kalium erscheint uns besonders beachtenswerth: es entsteht hierbei nicht eine Furfurangelikasäure, sondern schon bei niedriger Temperatur wird Kohlensäure abgespalten, indem sich Furfurbutylen bildet. Dieses Verhalten ist mit der Annahme, dass die Furfurgruppe in eine der CH_3 -Gruppen eingetreten sei, bei der Stabilität der Furfurpropion- und Furfurangelikasäure nicht leicht in Einklang zu bringen; leichter verständlich erscheint es, wenn man annimmt, dass das Kaliumisobutytrat aus einer molecularen Mischung von Isobuttersäureanhydrid und Furfurol die Elemente eines Moleculs Isobuttersäure entzieht, wodurch zunächst eine Verbindung von der Formel

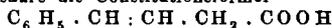


entstände, welche alsdann unter Abspaltung von Kohlensäure zu

$$\text{C}_4\text{H}_7\text{O} \cdot \text{CH} \cdots \text{C}(\text{CH}_3)_2$$

würde.

Unter Annahme einer analogen intermediären Verbindung würde der von Perkin (loc. cit.) durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Bernsteinsäureanhydrid erhaltenen Phenylcrotonsäure die Constitutionsformel

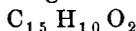


zukommen.

IV. Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Phenyllessigsäure.

Gleiche Gewichtstheile Phtalsäureanhydrid und Phenyllessigsäure mit etwa $\frac{1}{2}$ Gew.-Th. trocknen Natriumacetats werden in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 2—3 Stunden gelinde erhitzt, wobei bis zu Ende der gedachten Zeit eine anhaltende Kohlensäureentwicklung stattfindet. Während indess bei den von uns früher beschriebenen Condensationen des Phtalsäureanhydrides mit Säuren resp. Säureanhydriden stets eine Auflösung des Natriumacetates erfolgt, tritt selbige im vorliegenden Fall nicht ein; man kann in der That das Natriumacetat gänzlich weglassen, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, doch geht alsdann die Operation einerseits langsamer von Statten, andererseits werden nicht unbedeutende Mengen amorpher Nebenprodukte erzeugt. Die erhaltene Schmelze wird mehrmals mit heissem Wasser, zuletzt mit einer heissen, sehr verdünnten Ammoniaklösung extrahirt; aus der zurückbleibenden Masse gewinnt man eine reine Verbindung, wenn man mit heissem Alkohol löst, zweimal mit Thierkohle kocht und die klare Lösung der Krystallisation überlässt.

Die Analyse der Krystalle gab Zahlen, welche zu der Formel

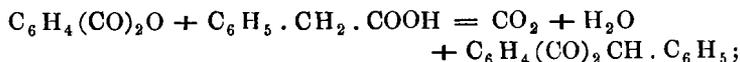


stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	81.08	80.83
H	4.50	4.54.

Der Körper stellt lange, ziemlich dicke Prismen dar, welche farb- und geruchlos sind, bei 98—99° schmelzen und bei 75° wieder erstarren; in heissem Wasser sind sie nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem sehr leicht löslich. Von verdünntem wässrigen Ammoniak werden sie nicht, von concentrirtem erst bei längerem Erhitzen, schneller durch warme Kalilauge in Lösung gebracht. Aus den alkalischen Lösungen fällt durch Säurezusatz eine neue, weiter unten zu besprechende Verbindung aus.

Die Bildung des Körpers $C_{15}H_{10}O_2$ wird durch folgende Gleichung gegeben:



er ist isomer mit einem Methylanthrachinon, doch liegt ein Anthrachinonderivat nicht vor, weil die Phtalylgruppe zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe, nicht der Phenylgruppe ersetzt hat, wie offenbar aus den später zu erwähnenden Umsetzungen hervorgeht. Man kann daher den Körper

Benzylidenphtalyl oder Benzylidenphenylendiketon nennen. Die Ausbeute ist eine sehr günstige; bei gut geleiteten Operationen beträgt sie etwa 60 pCt. der von der Theorie geforderten Menge.

Zur Erklärung der Thatsache, dass bei der Darstellung von Benzylidenphtalyl schon bei ziemlich niedriger Temperatur (ca. 130°) Kohlensäure auftritt, kann angenommen werden, dass der Wasserstoff des austretenden Wassers zur Hälfte aus der Carboxylgruppe der Phenyllessigsäure her stammt¹⁾. Es ist uns nicht gelungen, die Synthese des Benzylidenphtalyls aus einem Gemisch von Phtalsäureanhydrid, Toluol und wasserentziehenden Mitteln durch Digestion in offenen Gefässen zu bewerkstelligen. Möglicherweise konnte indess aus Acetophenon, in welchem die Wasserstoffatome der Methylgruppe unter Einwirkung der stark elektronegativen Benzoylgruppe stehen, ein ähnliches Condensationprodukt mit Phtalsäureanhydrid gewonnen werden: allein auch hier gelangten wir, trotz zahlreicher Versuche, nicht zum Ziele.

1) Verhalten des Benzylidenphtalyls gegen Alkalien.

Wie oben erwähnt wurde, geht das Benzylidenphtalyl durch Erhitzen mit Alkalien allmählig in Lösung. Man wendet, um dabei Bildung von amorphen Nebenprodukten zu vermeiden, eine nicht zu concentrirte Alkalilauge an. Säuren fällen aus dieser Lösung (sie erfolgt schon nach Verlauf von etwa 15 Minuten) eine flüssige Masse, welche nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt. Diese Substanz wird in Ammoniak gelöst, filtrirt, und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Man krystallisirt den nunmehr fast reinen Körper ein- oder zweimal aus heissem Wasser.

Das Trocknen der gewonnenen Verbindung zeigte gewisse Schwierigkeiten: über Schwefelsäure nimmt sie allmählig einen halbflüssigen Zustand an, indem sie unter Wasserverlust eine Zersetzung erleidet; dieselbe Erscheinung tritt durch mehrstündiges Erwärmen auf 30—40° ein. Die zur folgenden Analyse benutzte Substanz war deshalb nur über Chlorcalcium bei gewöhnlichem Luftdruck getrocknet worden und hatte ihren festen Zustand erhalten.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{14}O_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	69.76	69.62
H	5.62	5.81.

¹⁾ In analoger Weise ist der Vorgang bei der Bildung des in den vorigen Abhandlungen beschriebenen Aethindiphtalyls aufzufassen: auch hierbei scheint der Wasserstoff der Carboxylgruppen eine Rolle zu spielen, denn wenn unter sonst gleichen Bedingungen statt der Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid in Anwendung gebracht wurde, fand keine Bildung von Aethindiphtalyl statt; darnach ist die Formel der als Zwischenprodukt angenommenen Diphtalylbersteinsäure (Ber. X, 1560) zu verwerfen.

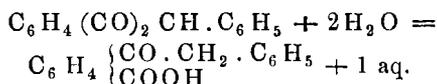
Aus heisser, wässriger Lösung scheidet sich der Körper beim Erkalten in zolllangen, stark glänzenden Prismen ab, welche an den Enden zugespitzt sind; in Alkohol ist er sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 74—75°. Wie schon aus der Darstellung sich ergibt, besitzt der Körper saure Eigenschaften; wird seine Lösung in überschüssigem Ammoniak mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht eine in Ammoniak unlösliche, harzige Masse, aus welcher leicht eine krystallinische stickstoffhaltige Verbindung gewonnen wird; diese kann mit concentrirter Kalilauge erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Eine neutrale Lösung des Ammoniumsalses giebt mit Silbernitrat versetzt das Silbersalz als einen weissen, unendlich krystallinischen Niederschlag, den man, um ihn vor Zersetzung zu schützen, unter Abhaltung von Licht und unter Vermeidung von zu hoher Temperatur (unter 80°) trocknet; das Silbersalz enthielt:

30.72 pCt. Ag, ber. 31.12 pCt.,

ist also nach der Formel $C_{15}H_{13}AgO_4$ zusammengesetzt.

Die Bildung der Säure aus dem Diketon erfolgt durch Aufnahme von zwei Moleculen Wasser:



Die Verbindung ist demnach

Ortho-Desoxybenzoïncarbonsäure

mit 1 Mol. Krystallwasser, welches schon bei 50° vollständig entweicht.

	Berechnet	Gefunden
1 H ₂ O	6.97	6.84.

Die von dem Krystallwasser befreite Desoxybenzoïncarbonsäure ist eine halbflüssige Masse, welche erst nach mehreren Wochen in den festen Zustand übergeht; dieselbe bildet sich auch, wenn man die wasserhaltige Säure über Schwefelsäure mehrere Tage stehen lässt, wie folgende Elementaranalyse eines auf diese Weise erhaltenen Produktes zeigt:

	Berechnet f. $C_{15}H_{12}O_3$	Gefunden
C	75.00	74.54
H	5.00	5.51.

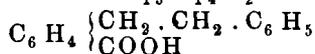
2) Verhalten der Ortho-Desoxybenzoïncarbonsäure gegen Jodwasserstoffsäure.

Man erhitzt ein Gemenge von 1 Grm. der Säure, 6 Gr. Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und $\frac{1}{2}$ Gr. amorphen Phosphors etwa drei Stunden auf 190° im zugeschmolzenen Rohre. Das krystallinische Reactionsproduct wird in verdünntem Alkohol gelöst, filtrirt

und das Filtrat bis zur Krystallisation eingeengt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt, ergab der neue Körper bei der Analyse folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	79.29	79.61
H	6.60	6.19.

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf Formel $C_{15}H_{14}O_2$. Die Verbindung stellt mässig grosse, schiff förmige Tafeln dar, welche concentrische Gruppen bilden. In Wasser, kaltem wie heissem, löst sie sich nicht, dagegen leicht in Alkohol. Von Alkalien wird sie in der Kälte gelöst. Die Formel $C_{15}H_{14}O_2$ lässt sich als



auffassen, die Verbindung ist also

Ortho-Dibenzylcarbonsäure,

welche mit der von Wurtz ¹⁾ durch Einwirkung von Natriumamalgame auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Chlorkohlensäure erhaltenen Verbindung isomer ist.

Die Verbindung besitzt nur schwach saure Eigenschaften; das Ammoniumsalz derselben verliert, einige Stunden auf 100^0 erhitzt, alles Ammoniak. Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Bleinitrat versetzt einen weissen amorphen, mit Kupfersulfat einen hellblauen Niederschlag der entsprechenden Salze. Das Silbersalz tritt als weisser, in kaltem Wasser unlöslicher Körper auf; es ergab

32.94 pCt. Ag, ber. 32.43 pCt.

Bei vorsichtigem Erhitzen des Silbersalzes erhält man reichliche Mengen eines neutralen Körpers, welcher in Betreff des Schmelzpunkts sowie der sonstigen Eigenschaften vollkommen mit Dibenzyl übereinstimmt.

3) Verhalten der Ortho-Desoxybenzoincarbonsäure gegen Natriumamalgame.

Eine Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge wird bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Natriumamalgame etwa zwei Stunden lang unterworfen. Säuren fällen aus der von dem Quecksilber abgegossenen Flüssigkeit ein Oel, welches nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird es zuerst mit Ammoniak extrahirt, der Rückstand mit Alkohol in Lösung gebracht, und letztere auf dem Wasserbad soweit eingeengt, bis die Abscheidung öligler Tropfen beginnt; dann fügt man eine zur Auflösung des ausgeschiedenen Oeles genügende Menge Aether hinzu. Bei freiwilliger Verdunstung desselben scheiden sich Krystalle aus, welche vortheilhaft nochmals auf ähnliche Weise umkrystallisirt werden.

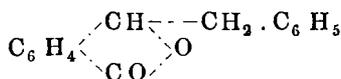
¹⁾ Compt. rend. LXX, 350.

Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel
 $C_{15}H_{12}O_2$
 übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	80.35	80.47
H	5.35	6.03.

Der Körper stellt farblose lange, bei 56—57° schmelzende Nadeln dar. Sie lösen sich sehr leicht in kaltem Alkohol sowie in kaltem Aether; in heissem Wasser sind sie nur wenig löslich. Von kalten Alkalien werden sie nicht, von heissen allmählig aufgenommen; aus den alkalischen Lösungen wird durch Säurezusatz die ursprüngliche Verbindung wieder ausgefällt.

Die Formel $C_{15}H_{12}O_2$ löst sich auf in



und die Verbindung ist als das lactidartige Anhydrid der Ortho-Toluylenhydratcarbonsäure aufzufassen.

251. Julius Thomsen: Die Lösungswärme der Dithionate, der Nitrate und der Sulfate.

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den folgenden Tafeln habe ich die aus meinen Untersuchungen resultirende Lösungswärme der Dithionate, der Nitrate und der Sulfate zusammengestellt.

I. Dithionate.

Formel des Salzes	Wassermenge der Lösung	Lösungswärme bei 18° C.
$K_2 S_2 O_6$	500 Mol.	— 13010°
$Na_2 S_2 O_6$	400 -	— 5370
$Na_2 S_2 O_6 + 2H_2O$	400 -	— 11650
$Ag_2 S_2 O_6 + 2H_2O$	400 -	— 10360
$Ba S_2 O_6 + 2H_2O$	400 -	— 6930
$Sr S_2 O_6 + 4H_2O$	400 -	— 9250
$Ca S_2 O_6 + 4H_2O$	400 -	— 7970
$Pb S_2 O_6 + 4H_2O$	400 -	— 8540
$Cu S_2 O_6 + 5H_2O$	400 -	— 4870
$Mg S_2 O_6 + 6H_2O$	400 -	— 2960
$Mn S_2 O_6 + 6H_2O$	400 -	— 1930
$Zn S_2 O_6 + 6H_2O$	400 -	— 2240
$Ni S_2 O_6 + 6H_2O$	400 -	— 2420.