

Das Rákóczy-Bitterwasser wurde im Jahre 1876 von Joh. Mólnar und 1877 (Anfangs) von Charles R. C. Tichborn analysirt.

Ich stelle die Resultate dieser Analytiker neben meine analytischen Ergebnisse auf, um den Beweis zu liefern, welchen verhältnissmässig erheblichen Fluctuationen diese Quelle bezüglich ihres Gehaltes an wirkenden Mineralsubstanzen unterworfen ist. In 10,000 Theilen:

	Mólnar 1876	Tichborn 1877 (Anfangs)	Vohl 1877 (Mitte)
Schwefelsaures Magnesia	238.9200	250.37	253.4480
Schwefelsaures Natron	197.3110	208.28	211.9640
Schwefelsaurer Kalk	63.1950	66.76	70.6600
Schwefelsaures Lithion	1.5320	2.07	1.9890
Schwefelsaures Kali	0.6340	0.67	0.9760
Chlornatrium	21.6800	23.14	27.5300
Bromnatrium	0.0760	0.074	0.0788
Jodnatrium	—	—	0.0062
Fluornatrium	—	Spuren	Spuren
Kohlensaures Natron	4.1060	4.34	0.2933
Kohlensaurer Kalk	6.6110	7.00	1.2246
Kohlensaures Eisenoxydul	0.5090	0.539	0.4888
Thonerde	0.4840	0.27	0.3067 (phosphorsaure)
Kieselsäure	0.2600	0.516	0.5608
Schwefelsaures Ammoniak	—	0.703	—
Wasser und Verlust	—	—	1.8408
Mineralsubstanzen in Summa	535.3180	564.00	571.3670

Das spezifische Gewicht fand ich als Mittel von 5 Bestimmungen bei $+15^{\circ}$ R. = 1.04836.

Cöln, im August 1878.

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

V. Mittheilung.

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

III. Derivate der Phtalylpropionsäure.

1) Phtalylpropionsäure gegen Schwefelsäure.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phtalyl-essigsäure bildet sich, wie wir früher¹⁾ angegeben haben, Ortho-Tribenzoylenbenzol; es schien uns von Interesse zu versuchen, wie sich Phtalylpropionsäure unter ähnlichen Bedingungen verhalten würde.

¹⁾ Diese Berichte X, 1557; XI, 1007.

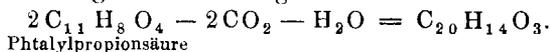
Zu dem Ende wurde Phtalylpropionsäure in concentrirter Schwefelsäure gelöst; die Lösung färbt sich auf dem Wasserbad erhitzt dunkel, und Kohlensäure entweicht beim Schütteln; wenn die Gasentwicklung vorüber ist, wird die Lösung in Wasser gegossen, wobei eine gelbe Emulsion entsteht, aus der sich beim Rühren braune, bald erhärtende Klümpchen abscheiden; diese werden durch Kochen mit verdünntem Weingeist von anhängendem Farbstoff befreit und darnach in heissem, concentrirtem Alkohol gelöst; beim Erkalten des letzteren scheiden sich Krystallgruppen von farblosen, atlasglänzenden Nadeln ab, welche bei 235—237° schmelzen. Sie gaben bei 120° getrocknet und analysirt folgende Zahlen:

	Gefunden		Theorie
C	79.50	79.84	79.47
H	4.83	4.83	4.64.

Die theoretischen Zahlen beziehen sich auf die Formel

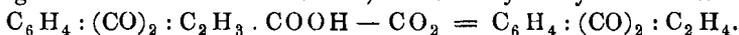


und die Entstehung eines Körpers von dieser Zusammensetzung ergibt sich aus folgender Gleichung:

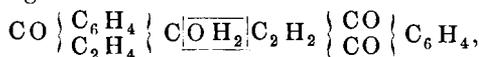


Die Verbindung ist unlöslich in Säuren und wässrigen Alkalien; durch schmelzendes Alkali scheint sie angegriffen zu werden unter Bildung einer Säure, welche indess aus Mangel an Material nicht weiter untersucht wurde.

Um die Bildung des Körpers $C_{20}H_{14}O_3$ zu erklären, kann man annehmen, dass aus der Phtalylpropionsäure zunächst durch Abspaltung von Kohlensäure ein Diketon, das Phtalyläthyliden entsteht:



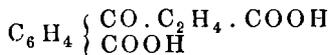
Zwei Moleküle des letzteren treten alsdann durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zusammen, vielleicht nach folgendem Schema:



in ähnlicher Weise, wie sich der Uebergang des Acetons C_3H_6O in Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ vollzieht. Wir haben es versucht die angenommene Molecularformel $C_{20}H_{14}O_3$ durch Dampfdichtebestimmung zu recificiren, aber ohne Erfolg, indem die Substanz im Quecksilberdampf nicht völlig vergast, im Schwefeldampf unter Abscheidung von Kohle zersetzt wird.

2) Phtalylpropionsäure gegen Natriumamalgam.

Dass bei Auflösung von Phtalylpropionsäure in kalter Natronlauge durch Wasseraufnahme ein intermediäres Produkt der Formel:



d. h. Benzoylpropioncarbonsäure gebildet werde, haben wir bereits an anderem Orte¹⁾ angenommen; wir haben diese Säure nicht isolirt, da sie ungemein löslich und wenig krystallisationsfähig zu sein scheint; aber das Verhalten jener Lösung gegen nascirenden Wasserstoff setzt die Existenz der fraglichen Substanz ausser Zweifel.

Lässt man nämlich die alkalische Lösung von Phtalylpropionsäure mit zweiprocentigem Natriumamalgam einige Stunden in Berührung, so erhält man eine Flüssigkeit, welche auf Säurezersatz sich milchig trübt und dann beim Reiben mit einem Glasstab Krystalle abscheidet; diese werden durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol gereinigt und stellen farblose, glasglänzende Nadeln dar, welche sich mässig in heissem, wenig in kaltem Wasser und leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln lösen; die neue Verbindung erweicht bei 135°, schmilzt bei 140°, löst sich leicht in alkalische Flüssigkeiten und vertreibt die Kohlensäure aus Carbonaten; sie ist also eine Säure.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	64.56	64.08
H	5.06	4.85.

Hiernach kommt dem Körper die Formel



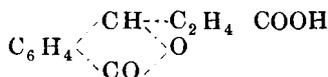
zu, und zwar ist er eine einbasische Säure, wie aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht, welches sich aus der mit Silbernitrat versetzten Lösung des Ammoniumsalzes nach einiger Zeit als eine weisse, körnig krystallinische Fällung abscheidet:

	Gefunden	Berechnet
Ag	34.21	34.50.

Dem entsprechend enthält das Bariumsalz (aus der Menge Barium berechnet, welche von einer gewogenen Menge der Säure in Berührung mit überschüssigem, aufgeschlammtem Bariumcarbonat gelöst worden war):

Ba	25.84 ²⁾	ber. 25.05.
----	---------------------	-------------

Hieraus und nach Massgabe des unter ähnlichen Bedingungen bei der Phtalyleisigsäure Beobachteten ergibt sich, dass die Formel $C_{11}H_{10}O_4$ aufzulösen ist in



d. h. dass ein inneres Anhydrid der Benzhydrylpropioncarbonsäure vorliegt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1015.

²⁾ Das etwas zu hohe Resultat erklärt sich durch die merkliche Löslichkeit des Bariumcarbonates in Wasser; überdies war aus Versehen das überschüssige Bariumcarbonat länger als nöthig ausgewaschen worden.

In der That lässt sich die Bindung zwischen den Seitenketten aufheben und ein Bariumsalz der Benzhydrylpropioncarbonsäure



gewinnen, wenn man das Anhydrid mit Barytwasser kocht, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt, und die klare Lösung mit Alkohol fällt. Die Analyse eines solchen Salzes mit einer aus Mangel an Material zu einer völlig genauen Bestimmung nicht ausreichenden Menge ausgeführt gab ca. 35 pCt. Ba statt 38.13 pCt. Ba.

IV. Derivate des Benzylidenphталyls.

1) Ammoniak gegen Desoxybenzoïncarbonsäure.

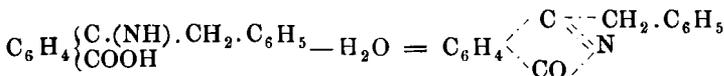
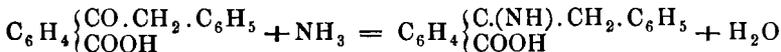
Es ist bereits früher erwähnt worden, dass Desoxybenzoïn-carbonsäure durch Einwirkung von Ammoniak allmählich in eine stickstoffhaltige Verbindung übergeht. Um diesen Körper rein zu gewinnen, erhitzt man die Lösung der obigen Säure in Ammoniak etwa 12 Stunden auf dem Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfende Ammoniak ersetzt. Den in Ammoniak unlöslich gewordenen, harzigen Rückstand löst man in heissem Alkohol, aus dem sich beim Erkalten ein krystallisirter Körper abscheidet; dieser wird unter Anwendung von Thierkohle zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse der so erhaltenen Verbindung gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$
C	81.40	81.45
H	5.24	4.98
N	7.01	6.34

Sie stellt hellgelbe Blättchen dar, welche bei 182—183° schmelzen, ist in heissem Wasser unlöslich und wird von sauren oder alkalischen Lösungen selbst nicht beim Erwärmen angegriffen.

Die Bildung dieses neutralen Körpers aus der Desoxybenzoïn-carbonsäure verläuft gewiss in zwei Stadien, welche durch folgende Gleichungen verständlich werden:



Die neue Verbindung ist demnach als das glycolimidartige Anhydrid der Imidodesoxybenzoïncarbonsäure aufzufassen, und die Entstehung eines derartigen Körpers in der Kälte würde sich aus der merkwürdigen Condensationsfähigkeit der aromatischen Ortho-Verbindungen erklären lassen.

V. Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Isobuttersäure.

Die Herstellung von Ketonen durch Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure einerseits und auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Phenyl-essigsäure andererseits liess es uns wünschenswerth erscheinen, diese Reaction zu verallgemeinern. Wir haben daher ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid mit Isobuttersäure in Anwendung gebracht.

Es wurde eine Mischung von

10 g Phtalsäureanhydrid,
10 g Isobuttersäure,
3 g Natriumacetat (trocken)

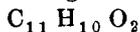
in zugeschmolzenen Röhren etwa 15 Stunden auf 250° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren zeigte sich Druck, und unter den entweichenden Gasen befand sich Kohlensäure. Der Röhreninhalt wurde zunächst mit heissem Wasser ausgekocht, dann mit 25 procentiger, heisser Essigsäure so lange extrahirt, als sich aus den Auszügen krystallinische Niederschläge bildeten. Letztere wurden gesammelt und unter Zuhülfe-nahme von Thierkohle durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig gereinigt.

Der Körper stellt mässig lange, hellgelbe Nadeln dar, welche bei 96° schmelzen, in heissem Wasser fast gar nicht, dagegen sehr leicht löslich sind in heissem Alkohol oder Eisessig. Die Verbindung löst sich nicht in Kalilauge bei 100°, wird jedoch über dieser Temperatur unter Bildung einer Säure zersetzt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	75.98	75.86
H	6.05	5.75

Den berechneten Werthen liegt die Formel



zu Grunde, welche sich in

$\text{C}_6\text{H}_5 : (\text{CO})_2 : \text{C} : (\text{CH}_3)_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{CO})_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ auflöst. Aus früher auseinandergesetzten Gründen geben wir der ersteren Formel den Vorzug. Die Bildung des Körpers erhellt aus folgender Gleichung:

