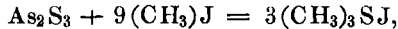


175. H. Klinger: Ueber eine Bildungsweise von Trimethylsulfinjodür.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 7. April.)

Wenn man gut getrocknetes und gepulvertes, durch Fällung dargestelltes Arsensulfür mit der 5fachen Menge von Jodmethyl ungefähr 20 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so entstehen neben rothen und grünschwarzen, krystallisirten Verbindungen, welche Arsen, Jod, Schwefel und Methyl enthalten, reichliche Quantitäten von Trimethylsulfinjodür, $(\text{C H}_3)_3 \text{S J}$, die sich dem Gemenge durch heissen Alkohol entziehen lassen. Aus 20 g Schwefelarsen erhielt ich z. B. 5—6 g Trimethylsulfinjodür. Hierbei bildet sich jedoch nicht Arsenjodür; die Umsetzung verläuft also nicht nach der Gleichung



sondern sie bleibt wahrscheinlich bei der Bildung von Arsensulfojodür stehen.

Die betreffenden Versuche, die auch mit den Schwefelverbindungen anderer Schwermetalle ausgeführt werden sollen und zum Theil schon ausgeführt sind, wurden unternommen, um zu erfahren, ob sich der Schwefel in diesen Sulfiden resp. Sulfüren ebenso vierwerthig verhält, wie z. B. im Methylsulfid und im Thioharnstoff. In der That habe ich schon sulfınartige Verbindungen vom Antimon und Arsen erhalten; um mir die Untersuchung derselben zu reserviren, erlaube ich mir vorstehende vorläufige Mittheilung.

176. H. v. Pechmann: Ueber Condensationsprodukte zweibasischer Fettsäuren.

[Mittheilung aus dem Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

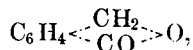
(Eingegangen am 12. April.)

Im Jahre 1871 nach der Entdeckung der künstlichen Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Phenolen auf mehrbasische Säuren entstehen, hat Baeyer¹⁾ sogleich auf die Aehnlichkeit aufmerksam gemacht, welche zwischen denselben und vielen natürlichen, im Pflanzenreiche vorkommenden Farbstoffen besteht. Jene künstlichen Farbstoffe, von denen bis jetzt allein die Phtaleine genauer untersucht sind, erschienen nach der damals geltenden Auffassung als symmetrisch con-

¹⁾ Diese Berichte IV, 457.

stituirte Ketone. Diese Anschauung, zu welcher namentlich die Analogie geführt hatte, welche man in der Entstehungsweise der genannten Körper einerseits und der des Sulfobenzids aus Schwefelsäureanhydrid und Benzol andererseits zu erkennen glaubte, wurde von Baeyer¹⁾ in der Form ausgesprochen, dass man bei diesen Farbstoffen die Bestandtheile in zwei Gruppen theilen kann, die Phenole einerseits, welche, da ihre Gegenwart offenbar der Grund der Färbung der genannten Körper ist, als der »chromogene Bestandtheil« bezeichnet wurden und andererseits die Säuren, welche jene zusammenhalten und als »Bindesubstanz« fungiren. Er hebt dabei ausdrücklich hervor, dass wohl ein grosser Theil der natürlichen und besonders die Holzfarbstoffe eine diesen Produkten der Synthese analoge Constitution besitzen, und dass »ihre Synthese kaum noch Schwierigkeiten bieten dürfte, wenn die Natur der Bindesubstanz und des chromogenen Bestandtheiles festgestellt ist«.

Unterdessen hatten weitere Untersuchungen, insbesondere das Studium des Phenolphthaleins zu Resultaten geführt, welche die bis dahin herrschende Auffassung der Phtaleine als Ketone als unhaltbar erkennen liessen, und welche im Jahre 1879 Baeyer²⁾ in den Stand setzten, den Nachweis zu führen, dass die Phtaleine zu einer eigenthümlichen Klasse anhydridartiger Verbindungen gehören, als deren einfachster Repräsentant das Phtalid,



betrachtet werden kann, von dem sie sich dadurch ableiten, dass die zwei Wasserstoffe der CH₂-Gruppe durch Phenolreste vertreten werden. Die Constitution des Phtalids, welches eine Zeit lang irrthümlich für den Aldehyd der Phtalsäure gegolten hatte, war kurz vorher durch die Untersuchungen von Hessert³⁾ aufgeklärt worden.

Während so die Natur der Phtaleine eine vollständige Aufklärung erfahren hatte, war die Zusammensetzung solcher Farbstoffe, welche statt des Restes der Phtalsäure die Reste fetter Säuren als Bestandtheile enthalten mussten, auf's Neue in Frage gestellt worden. Erst der Entdeckung der Lactone durch Fittig war es zu verdanken, dass auch die chemische Natur dieser Verbindungen in ein neues Licht gestellt wurde.

Der einfachste Repräsentant dieser Körpergruppe ist das bekanntlich schon früher von Saytzeff⁴⁾ als ein Reduktionsprodukt der Bernsteinsäure dargestellte und anfänglich für den Aldehyd der Bernstein-

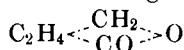
¹⁾ Diese Berichte IV, 664.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 36.

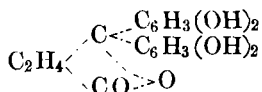
³⁾ Diese Berichte X, 1445; XI, 237.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 258. — Diese Berichte XIII, 1061.

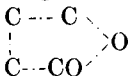
säure gehaltene Butyrolacton. Erwägt man nun, dass das Butyrolacton, welches sich in seiner Zusammensetzung



vom Phtalid nur dadurch unterscheidet, dass bei ihm »das zwischen der Lactonbindung befindliche Kohlenstoffpaar nicht dem Benzol, sondern einem fetten Kohlenwasserstoff angehört«, auch seinem ganz chemischen Charakter nach das Analogon des Phtalides ist, sowie dass es zur Bernsteinsäure in derselben Beziehung steht wie das Phtalid zur Phtalsäure; erwägt man ferner, dass die durch Condensation der Bernsteinsäure mit Phenolen entstehenden Farbstoffe nach ihrem ganzen Verhalten ebenso wie die Phtaleine eine Anhydridgruppe enthalten müssen, so darf man nicht mehr zögern, dieselben als die Analoga der Phtaleine und als Derivate des Butyrolactons, daraus entstanden durch Vertretung der zwei Wasserstoffatome der dem Anhydridsauerstoff zunächst gelegenen CH_2 -Gruppe durch Phenolreste, zu betrachten. Demzufolge kommt dem einzigen hierhergehörigen, bis jetzt näher bekannten Farbstoffe, dem von Baeyer zuerst aus Bernsteinsäure und Resorcin gewonnenen, später von Nencki und Sieber¹⁾ unter dem Namen Succinylfluorescein beschriebenen Körper nicht die von den letzteren ihm zugeschriebenen Ketonformel, sondern zweifellos die Formel



zu. Ebenso werden die meisten der Farbstoffe, welche sich durch Combination der Phenole mit einer grossen Zahl anderer mehrbasischer Fettsäuren, wie der Maleinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Camphersäure u. a. darstellen lassen, sowie endlich auch viele natürliche Farbstoffe ihre Stelle unter den Abkömmlingen des Butyrolactons finden, insofern in allen Fällen sie wenigstens den »Lactonring«



enthalten. Man könnte diese Farbstoffe deswegen als Lactonfarbstoffe bezeichnen.

Es sind nun in neuerer Zeit zahlreiche Versuche zur Synthese derartiger Körper gemacht worden, worunter besonders die Arbeiten von Rosicki²⁾, Nencki und Sieber³⁾, Wittenberg⁴⁾, W. Schmid⁵⁾,

1) Journal für prakt. Chemie 23, 537.

2) Diese Berichte XIII, 208.

3) Journal für prakt. Chemie 23, 147, 537.

4) Journal für prakt. Chemie 24, 125.

5) Journal für prakt. Chemie 23, 546; 25, 81.

Fraude¹⁾ zu erwähnen sind. Wenn nun dabei auch das gesteckte Ziel, nämlich die künstliche Darstellung natürlicher Farbstoffe, noch nicht erreicht worden ist, so laden doch die bis jetzt erhaltenen Resultate nach mancher Richtung zu einem weiteren Studium ein.

Eine der merkwürdigsten Eigenschaften der Phtaleine ist es bekanntlich, in Folge einer eigenthümlichen Reaction in eine neue Klasse von Farbstoffen, die sogenannten Phtalideine, überzugehen, von welchen durch die Untersuchungen von Baeyer²⁾ über das Diphenylphtalid und von Buchka³⁾ über Gallein und Cörulein nachgewiesen ist, dass sie als Phenylloxanthranole, also als Derivate des Phenylanthracens zu betrachten sind.

Eine besondere Wichtigkeit würden die Lactonfarbstoffe nur dann gewinnen, wenn es sich herausstellte, dass sie unter geeigneten Bedingungen eine der Oxanthranolreaction entsprechende Umwandlung erleiden könnten, weil dadurch der Weg zu einer neuen Klasse wahrscheinlich ziemlich beständiger Farbstoffe gebahnt wäre, welche insofern noch ein weiteres Interesse verdienten, als sie, wie man bei einiger Ueberlegung erkennen wird, Abkömmlinge eines Phenylnaphtalins sein müssten.

Stellt man eine Betrachtung an über die Natur der Vorgänge, welche sich beim Uebergang der Phtaleine in Phenylanthracenderivate abspielen, so erkennt man, dass das Charakteristische dieser Reaction in der bei der Umwandlung der Phtaline in Phtalidine unter Wasserabspaltung und Kohlenstoffverkettung stattfindenden Bildung eines neuen Benzolringes und zwar des mittleren Benzolringes im Anthracen zu suchen ist, ein Process, welcher sich, worauf schon Baeyer⁴⁾ hingewiesen hat, in einfacherer Weise bei der Ueberführung der Orthobenzoylbenzoesäure in Anthrachinon wiederholt.

Wenn nun die Lactonfarbstoffe wirklich die Fähigkeit besitzen, sich in Derivate des Phenylnaphtalins überführen zu lassen, so muss bei dieser Reaction eine ganz ähnliche Ringbildung, und zwar die Bildung des zweiten im Naphtalin angenommenen Benzolringes stattfinden. In diesem Falle müsste aber dieselbe Reaction unter Bildung von Naphtochinon bei einem Körper wiederkehren, welcher zu den Lactonfarbstoffen in derselben Beziehung steht, wie die Orthobenzoylbenzoesäure zu den Phtaleinen, und aus diesem Grunde kann also das Studium einer solchen Verbindung und ihres Verhaltens gegen Condensations-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2558.

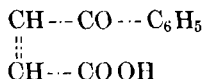
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 36.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 249.

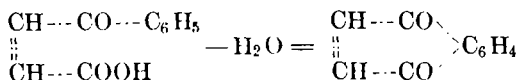
⁴⁾ Diese Berichte XII, 644.

mittel auch zu wichtigen Aufschlüssen über die Natur der Lactonfarbstoffe führen.

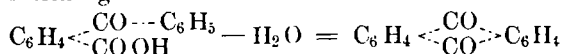
Unter den Körpern, welche diesen Bedingungen entsprechen, nimmt vor allen das Interesse in Anspruch die im experimentellen Theil beschriebene Benzoylacrylsäure, welche die Zusammensetzung



besitzt. Die Condensation dieser Verbindung zu α -Naphtochinon wird durch die Formel:



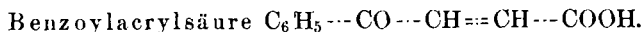
veranschaulicht, ein Vorgang, welcher, wie man bei Betrachtung der folgenden Gleichung erkennen wird:



dem Uebergang der Orthobenzoylbenzoësäure in Anthrachinon vollständig entspricht.

Wenn es nun gelingt, aus der Benzoylacrylsäure im Sinne jener Formel unter Wasserabspaltung α -Naphtochinon darzustellen, so wäre damit nicht nur eine glatte Naphtalinsynthese und nebenbei auch ein neuer Beweis für die gebräuchliche Naphtalinformel gefunden, sondern es würde, wie oben begründet worden ist, auch die Aussicht eröffnet sein, von den Lactonfarbstoffen aus zu einer neuen vom Phenylnaphtalin abstammenden Klasse von Farbstoffen zu gelangen, sowie endlich dadurch für die Constitution der ersteren eine neue Stütze zu gewinnen.

Obwohl die Untersuchung, welche durch die Ferien eine unliebsame Unterbrechung erlitten, noch nicht zu dem gewünschten Abschluss geführt hat, so ist doch schon so viel Material angehäuft, dass eine vorläufige Mittheilung darüber stattfinden kann.



Diese Säure entsteht nach der von Friedel und Crafts für die Einführung von Benzol in die Anhydride zweibasischer Säuren gefundenen allgemeinen Methode durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Maleïnsäureanhydrid und Benzol. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird die Verbindung in Form weisser, atlasglänzender Blättchen erhalten, welche bei 64° schmelzen und Krystallwasser enthalten; einmal geschmolzen liegt ihr Schmelzpunkt bei 96—97°. Aus Benzol krystallisirt die Säure in Blättchen, aus Toluol in centimeterlangen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 99° gefunden wurde. Die

Analyse gab 68.6 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff, während die Formel 68.3 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff verlangt. Sie ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer nur in kaltem Wasser und Ligroin.

Durch Erwärmen mit Alkalien, Barytwasser oder kohlenurem Natron wird sie an den Stellen der doppelten Bindung gespalten und dadurch in Acetophenon und Glyoxylsäure, resp. Glycolsäure und Oxalsäure verwandelt. Eine analoge Spaltung erleidet die Cinnamylameisensäure $C_6H_5 \cdots CH:::CH \cdots CO \cdots COOH$ von Claisen und Clarapède¹⁾, welche dabei in Bittermandelöl und Brenztraubensäure zerfällt.

Durch Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure geht die Benzoylacrylsäure, wie die Benzoylbenzoësäure, in einen rothen Farbstoff über.

Naphtochinon konnte bis jetzt noch nicht aus ihr gewonnen werden. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie nicht angegriffen. Mit concentrirter Schwefelsäure oder Zinnchlorid wurden keine fassbaren Produkte erzielt. Durch mässiger wirkende Condensationsmittel dagegen, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphoroxchlorid, oder durch vorsichtiges Zusammenbringen mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des farblosen Reaktionsproduktes oder endlich auch durch blosses Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt wird sie in ein rothes Produkt verwandelt, welches sofort durch seine hervorragenden physikalischen Eigenschaften das Interesse auf sich gezogen hatte. Die beste Methode zur Darstellung dieser schönen Verbindung besteht darin, dass man die Säure mit 1 bis 2 Theilen Essigsäureanhydrid einige Zeit am Rückflusskühler kocht oder im verschlossenen Rohr auf 150—160° erhitzt, bis eine reichliche Ausscheidung glänzender, rother Nadeln und Blättchen stattgefunden hat. Dieselben werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und successive mit Eisessig, Alkohol und Aether gewaschen.

Der neue Körper, dessen Ausbeute im günstigsten Fall 45 pCt. der angewandten Säure manchmal auch viel weniger betrug, bildet, wie gesagt, glänzende, dünne Blättchen oder Nadeln von rubinrother Farbe. Den meisten Lösungsmitteln ertheilt er eine rosenrothe Färbung, ohne jedoch in beträchtlicher Menge darin aufgenommen zu werden. Die Lösung in Benzol, besonders nach dem Vermischen mit etwas Ligroin, zeigt eine schöne, goldgelbe Fluorescenz. Das geeignete Lösungsmittel, um ihn umzukrystallisiren, ist siedendes Xylol, woraus er sich beim Abkühlen in rothen, bronceartig schimmernden Blättchen abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt etwas über dem Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure; bei 270° beginnt der Körper in rothen, gefranzten Blättchen zu sublimiren. Gefunden wurden 76.4 pCt. Kohlenstoff

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2473.

und 3.8 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C_{10}H_6O_2$, welches die Zusammensetzung des Naphtochinons ist, verlangt 75.96 pCt. Kohlenstoff und 3.8 pCt. Wasserstoff.

Zur weiteren Charakteristik der Verbindung sind folgende Reaktionen von Wichtigkeit. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure bleibt dieselbe anfangs farblos, nach kurzer Zeit jedoch beginnt sich der Körper mit kornblumenblauer Farbe zu lösen. Aus einer solchen Lösung wird er durch Wasser unverändert in rothen Flocken gefällt. Beim Erhitzen geht die Farbe allmählich in Roth über, und wenn man nun mit Wasser versetzt, so entsteht eine röthliche, intensiv grün fluorescirende Lösung, aus welcher Aether nichts aufnimmt; durch Alkalien verschwindet die Färbung.

In Alkalien ist der Körper unlöslich. Beim Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub geht er langsam farblos in Lösung. Durch Erhitzen mit Essigsäure und Zinkstaub entsteht ein farbloses, krystallisirendes Reduktionsprodukt, welches beim Liegen an der Luft, sowie durch Eisenchlorid wieder roth wird.

Von alkoholischer Kalilauge wird er schon in der Kälte leicht mit schön rother Farbe gelöst. Beim Erwärmen schlägt die Farbe in ein schmutziges Braun um. Aus der rothen Lösung wird durch Ansäuern ein Körper in gelben Flocken gefällt, der sich in Alkalien wiederum mit rother, beim Erwärmen verschwindender Farbe löst. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird daraus der rothe Körper regenerirt.

Beim Destilliren über Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff, der sich mit Pikrinsäure verbindet. Erhitzt man jedoch nur mit sehr wenig Zinkstaub, so entwickeln sich gelbe Dämpfe, welche zu schönen, gelben Nadeln condensirt werden. Diese neue Verbindung hat ebenfalls sehr charakteristische Eigenschaften. Sie beginnt bei 290^0 zu sublimiren, schmilzt erst über 300^0 und destillirt bei stärkerem Erhitzen unzersetzt. Sie löst sich in Benzol, leichter in Xylol mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. In Alkalien ist sie unlöslich. Beim Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub geht sie farblos in Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Roth übergeht; versetzt man jetzt mit Wasser, so entsteht eine röthliche, grün fluorescirende Lösung. Die procentische Zusammensetzung ist wenig oder nicht verschieden von der des rothen Schiefers; es wurden 76.4 pCt. Kohlenstoff und 3.9 pCt. Wasserstoff gefunden.

Aller Wahrscheinlichkeit nach sind die beiden beschriebenen Körper durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle Benzoylacrylsäure entstanden und vielleicht den kohlenstoffreicheren Chinonen an die Seite zu stellen; ihr weiteres Studium wird darüber näheren Aufschluss geben.

Bromadditionsprodukt der Benzoylacrylsäure. Dasselbe entsteht durch Zusammenbringen der berechneten Menge Benzoylacrylsäure und Brom in Chloroformlösung. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen, welche bei 135° schmelzen. Ueber diese Verbindung, deren weitere Untersuchung von grossem Interesse zu werden verspricht, kann vorläufig nur mitgeteilt werden, dass daraus durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sich Brom und Bromwasserstoff entwickeln, ein Körper gewonnen werden konnte, welcher mit Wasserdämpfen flüchtig ist und denselben einen stechenden, chinonartigen Geruch ertheilt. Er bildet feine, gelbe Nadelchen und schmilzt bei $100-101^{\circ}$. Vielleicht liegt hier ein Naphtochinon vor.

Toluylacrylsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, bildet bei 138° schmelzende Blättchen und gleicht in allen Eigenschaften der Benzoylacrylsäure. Sie war aus folgenden Gründen dargestellt worden.

Bei Zugrundelegung der Prismenformel des Benzols ist nach den heutigen Anschauungen durch das Eingreifen des endständigen Kohlenstoffatoms einer viergliedrigen Seitenkette des Benzols in den Benzolring nicht bloss in der Weise denkbar, dass sich das vierte Kohlenstoffatom der Seitenkette mit dem zu der letzteren in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoff des Benzols verbindet, sondern auch dadurch, dass diese Vereinigung an der Parastelle stattfindet. Da der beschriebene rothe Körper die Zusammensetzung eines Naphtochinons zu besitzen scheint, ohne aber mit einem der bekannten identisch zu sein, so war die Möglichkeit denkbar, dass er ein neues Isomeres derselben sei, aus der Benzoylacrylsäure dadurch entstanden ist, dass die Seitenkette nicht an der Orthostelle, sondern in der eben geschilderten Weise an der Parastelle in das Benzol eingegriffen habe.

Um diese Frage zu entscheiden, war es nur nöthig, eine Benzoylacrylsäure, in welcher die Parastelle durch eine Atomgruppe, wie Methyl, schon besetzt und dadurch vor dem Eingriff der Seitenkette geschützt ist, auf ihr Verhalten gegen gelind Wasser entziehende Mittel zu prüfen. Wenn dieselbe dabei in ein Condensationsprodukt verwandelt wird, welches der unter denselben Umständen aus der Benzoylacrylsäure entstehenden Verbindung entspricht, konnte daraus der Schluss gezogen werden, dass auch bei der letzteren eine Condensation an der Parastelle nicht stattgefunden haben kann. Der Versuch hat nun in letzterem Sinne entschieden. Die Toluylacrylsäure, welche, wie aus den Untersuchungen von Friedel und Crafts über die Toluylbenzoesäure¹⁾ zweifellos hervorgeht, die Methylgruppe

¹⁾ Bulletin de la soc. chim. 35, 505.

in der Parastelle enthält, liefert bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, sowie auch schon beim Erhitzen für sich, einen rothen Körper, der sich von dem oben beschriebenen, aus der Benzoylacrylsäure dargestellten kaum unterscheidet.

Benzoylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Diese Säure bildet sich neben anderen Produkten bei der Reduktion der Benzoylacrylsäure. Viel leichter wird sie nach der Friedel-Crafts'schen Methode aus Bernsteinsäureanhydrid gewonnen. Sie krystallisirt aus Benzol in glänzenden Blättchen, aus Wasser in gefiederten, flachen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei $115 - 116^\circ$. Die Säure ist schon von Bureker ¹⁾ dargestellt worden, deren Beschreibung nichts hinzuzufügen ist.

Ein Naphtochinon konnte bis jetzt nicht gewonnen werden. Beim Erhitzen für sich destillirt sie theilweise unzersetzt, theilweise wird sie in ein rothes Produkt verwandelt, aus dem nichts Fassbares isolirt werden konnte. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet sich, wie bei der Benzoylbenzoësäure, ein in perlmutterglänzenden Blättern krystallirendes, bei 91° schmelzendes, gemischtes Säureanhydrid. Dieses reagirt auf Benzol und Aluminiumchlorid unter Salzsäureentwicklung; ob auf diesem Wege das Diphenylbutyrolacton entsteht, ist noch nicht genauer untersucht worden. Die Benzoylbenzoësäure geht, wie ich gezeigt habe, unter diesen Umständen glatt in Diphenylphtalid ²⁾ über. Kocht man die Benzoylpropionsäure längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine rothgefärbte Flüssigkeit; ein dem Condensationsprodukt der Benzoylacrylsäure entsprechender Körper ist nicht daraus gewonnen worden. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet die Benzoylpropionsäure eine farblose Lösung, welche beim Erhitzen roth wird und durch Verdünnen mit Wasser in eine bräunliche, grünfluorescirende Flüssigkeit verwandelt wird.

Reduktionsprodukte der Benzoylpropionsäure. Kocht man die Benzoylpropionsäure längere Zeit mit 50procentiger Essigsäure und Zinkstaub, versetzt dann mit Wasser und krystallisirt einige Male aus Weingeist um, so erhält man einen schön krystallisirenden Körper, der bei 165° schmilzt und bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. Er ist unlöslich in Alkalien. Die Verbindung ist noch nicht weiter untersucht.

Unterwirft man dagegen die Benzoylpropionsäure der Reduktion mit Natriumamalgam, so entsteht eine Phenyloxybuttersäure, $C_6H_5 \cdot CH(O) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, oder Benzhydrylpropionsäure.

¹⁾ Bulletin de la soc. chim. 35, 17.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1865.

Ueber diese Säure ist kürzlich von Bureker¹⁾ berichtet worden. Er stellte sie ebenfalls durch Reduktion der Benzoylpropionsäure dar und schildert sie als einen bei 30—31^o schmelzenden und unzersetzt bei 235^o siedenden Körper, was mit meinen Beobachtungen nicht übereinstimmt, da ich gefunden habe, dass sie wie alle γ -hydroxylierten Fettsäuren nach dem Freimachen aus ihren Salzen unter Wasserabspaltung leicht in ein inneres Anhydrid, das Phenylbutyrolacton, übergeht.



Dieses Lacton wurde schon von Fittig²⁾ aus der Isophenylcrotonsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ erhalten, aber noch nicht näher beschrieben. Bei seiner Darstellung aus der Benzoylpropionsäure war in folgender Weise verfahren worden. Die Säure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und mehrere Stunden lang mit etwas mehr als der zur Reduktion erforderlichen Menge Natriumamalgam in Berührung gelassen. Dann wurde angesäuert und einige Tage stehen gelassen. Als dann das schon anfänglich ausgeschiedene Oel noch nicht erstarrt war, wurde die wässrige Flüssigkeit abgegossen, das Oel mit verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt und der darin unlösliche Theil in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers stieg das Thermometer rasch bis über 300^o und von 305—320^o ging fast alles unzersetzt über. In eine Kältemischung gebracht erstarrte das Destillat zu einer festen, krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt bei 34—35^o lag. Eine Analyse gab 73.8 pCt. Kohlenstoff und 6.0 pCt. Wasserstoff, statt 74.1 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff.

Das Lacton ist unlöslich in kaltem, ein wenig löslich in heissem Wasser, woraus es sich unter milchiger Trübung in Form von Oeltröpfchen abscheidet. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich. Von verdünnter Natronlauge und kohlensaurem Natron wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Kochen verschwindet es allmählich. Aus dieser Lösung werden durch Säuren Oeltropfen gefällt, welche sich auch in der Kälte wieder in Soda lösen; hat man jedoch längere Zeit stehen gelassen oder einige Minuten lang gekocht, so sind sie unlöslich in alkoholischen Flüssigkeiten geworden.

Eine interessante Veränderung erleidet das Lacton durch concentrirte Schwefelsäure. Löst man es nämlich in concentrirter Schwefelsäure auf, wobei eine geringe Temperaturerhöhung wahrgenommen

¹⁾ Diese Berichte XV, 360.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 121.

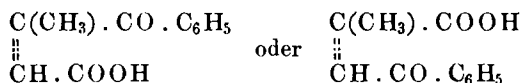
wird, und versetzt dann mit Wasser, so fällt in dichten, farblosen Flocken ein neuer Körper aus. Derselbe besitzt den Charakter einer Säure und löst sich unter Aufbrausen in kohlen-sauren Alkalien. Durch Kochen mit Alkohol wird er ätherificirt. Beim Erhitzen für sich schmilzt er und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter starkem Aufblähen. Von Essigsäureanhydrid wird er nicht angegriffen. Beim Abdampfen mit Salpetersäure entsteht keine Phtalsäure, weshalb er kein Naphtalinderivat sein kann.

Benzoylcrotonsäure $C_6H_5CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$.

Die Darstellung dieser Säure ist in der Absicht geschehen, aus ihr ein Condensationsprodukt zu gewinnen, welches dem aus der Benzoylacrylsäure erhaltenen rothen Körper entspricht. Da sich aber bald zeigte, dass die Reinigung desselben Schwierigkeiten bot, wurden die diesbezüglichen Versuche wieder eingestellt.

Die Benzoylcrotonsäure gewinnt man ebenfalls nach der Friedel-Crafts'schen Methode aus Citraconsäureanhydrid. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde sie in centimeterlangen, dünnen, glänzenden Spiessen erhalten; auch aus Ligroin krystallisirt sie sehr hübsch. Der Schmelzpunkt liegt bei 113° .

Durch den Eintritt von Benzol in Citraconsäureanhydrid können zwei verschiedene Verbindungen entstehen, je nachdem das Benzol an den der Methylgruppe zunächst gelegenen oder den davon entfernteren Ketonkohlenstoff tritt, wie die beiden Formeln



veranschaulichen. Wie die Benzoylacrylsäure so wird nun auch diese Säure durch Kochen mit Alkalien an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung gespalten, und es ist dadurch ein Mittel an die Hand gegeben, zwischen jenen beiden Formeln zu entscheiden. Als Spaltungsprodukte einer Verbindung, welche der ersten Formel entspricht, werden Propiophenon und Glyoxylsäure, die weiter in Glycol- und Oxalsäure verwandelt werden wird, auftreten, als Spaltungsprodukte eines nach der zweiten Formel zusammengesetzten Körpers aber Acetophenon und Brenztraubensäure, resp. deren Zersetzungsprodukte. Der Versuch hat für die erste Formel entschieden.

Die Zersetzung der Säure geschah durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Keton wurde als Propiophenon erkannt; es erstarrte in einer Kältemischung nicht, siedete bei $205-209^\circ$ und enthielt 80.7 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff, statt 80.6 pCt. Kohlenstoff und 7.5 pCt.

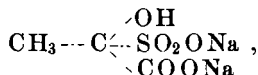
Wasserstoff. Auf dem Boden des Kolbens hatte sich oxalsaures Baryum als schwerlösliches, weisses Pulver abgeschieden. Nachdem dasselbe genau mit der zur Bindung des Baryums erforderlichen Menge heisser, verdünnter Schwefelsäure zersetzt war, schied sich aus dem Filtrat die Oxalsäure in grossen, prismatischen Krystallen ab.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

177. C. Böttinger: Notiz über das Verhalten des thioschwefelsauren Natrons gegen Ketonsäure.

(Eingegangen am 12. April.)

Mit dieser Note möchte ich die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf eine Reaktion lenken, welche vielleicht allgemeinerer Anwendung fähig ist und deren Studium in Hinblick auf die Untersuchung von C. Clewing »Ueber die Verbindungen der Brenztraubensäure mit schwefligsauren Salzen«¹⁾ jedenfalls von einigem Interesse sein dürfte. Aus Mangel an Zeit kann ich mich mit dem Gegenstande nicht befassen. Wird zu einem Molekulargewichtstheile thioschwefelsauren Natrons, welches mit etwas Wasser zu einem Brei angerieben ist, ein Molekulargewichtstheil Brenztraubensäure gefügt und umgerührt, so scheidet sich alsbald Schwefel ab, dessen Menge rasch zunimmt. Nach mehrstündigem Stehen wird die dick gewordene Masse mit Wasser versetzt, der Schwefel abfiltrirt, die klare Lösung auf dem Wasserbade concentrirt und hernach zur Krystallisation hingestellt. Nach kurzem Stehen scheidet die erkaltete Lösung fettglänzende, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Krystalle ab, welche sich zu Drusen gruppieren. Sie enthalten Schwefel und Natrium und repräsentiren wahrscheinlich das Salz:



welches dem Anschein nach mit dem von Clewing durch Behandeln von neutralem, schwefligsaurem Natron mit Brenztraubensäure dargestellten Salz: $\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_3 + \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ nicht identisch ist.

Worms, 10. April 1882.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1379.