

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1331. Boutlerow, A. M. Sur l'oxydation de l'isodibutylène par l'hyper-manganate de potasse. Sep.-Abdr. (Verf.)
1332. Claparède, Alexandre. Quelques nouvelles kétones aromatiques obtenues par condensation moléculaire. Inaug.-Diss. Genève 1882. (Verf.)
1333. Jörgensen, S. M. Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. 2 Abhandlungen. Sep.-Abdr. (Verf.)
1334. Leeds, A. R. Upon the compounds of the aromatic bases with metallic salts, with a note upon thiocarbanilide. — Relative purity of the city waters of the United States. Sep.-Abdr. (Verf.)
1335. Leeds and Edgar Everhart. A method for the analysis of mustard. Sep.-Abdr. (Verf.)
1336. Stein, Gottlieb. Die Anwendung des Alizarins in der Kattundruckerei und Färberei. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 201. Aug. Haiss: Zur Kenntniss der $\alpha$ -Ditolypropionsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München von Carl Böttinger<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Bereitung der  $\alpha$ -Ditolypropionsäure werden nach Böttin-ger's<sup>2)</sup> Angabe in 150 g auf  $-10^{\circ}$  C. abgekühlte, reine Schwefel-säure 10 g kalt gehaltene Brenztraubensäure eingetropfet, und, nachdem beide Säuren vermischt sind, allmählich unter öfterem Schütteln 30 g Toluol zugegeben. Nach Verlauf einer Stunde ist die Condensation vollendet und scheidet sich die  $\alpha$ -Ditolypropionsäure in Kryställchen auf der Schwefelsäure ab. Man versetzt die Flüssigkeit mit 40 g Al-kohol von  $-5^{\circ}$  C., schüttelt gut durcheinander und bringt das Ganze in einen Scheidetrichter. Die  $\alpha$ -Ditolypropionsäure trennt sich durch den Zusatz von Alkohol in Form eines weissen Krystallbreies von der

<sup>1)</sup> Bei der Ausführung der Arbeit erfreute sich Hr. Haiss der werth-vollen Unterstützung des Hrn. Dr. Königs, welchem ich hiermit meinen besten Dank ausspreche. B.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1595.

mit Harz verunreinigten, schwereren Schwefelsäure. Aus 10 g Brenztraubensäure werden 22 g reine  $\alpha$ -Ditolylpropionsäure gewonnen.

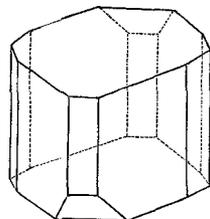
Die  $\alpha$ -Ditolylpropionsäure löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Alkohol; sie schmilzt bei 151—152° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt. Die folgenden, krystallographischen Angaben verdanke ich der Güte des Hrn. P. Friedländer.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0.9925 : 1 : 1.5797$ .

Durchscheinende bis durchsichtige Krystalle, durch fast gleiche Entwicklung von  $c$  (001) und  $m$  (110) häufig von rhomboëderartigem Habitus. Die Flächen  $a$  (100),  $a$  (101) und  $n$  (120) wurden nur an wenigen Krystallen beobachtet und treten stets nur als schmale Abstumpfungen auf.

	Beobachtet	Berechnet
$ac$ (100) (001)	75° 4'	—
$am$ (100) (110)	43° 8'	—
$ad$ (100) (101)	35° 55'	—
$mc$ (110) (001)	79° 29'	79° 17½'
$md$ (110) (101)	54° 27'	54° 14'
$mn$ (110) (120)	18° 4'	18° 40'
$dn$ (100) (120)	61° 52'	62° 28'



Optische Axenebene (010) durch  $c$  (001) eine Axe sichtbar.

Die Analyse der Substanz ergab Werthe, welche der Formel  $C_{17}H_{18}O_2$  entsprechen.

0.4413 g Substanz lieferten 1.3002 g Kohlensäure und 0.2978 g Wasser. Gefunden 80.35 pCt. Kohlenstoff und 7.4 pCt. Wasserstoff; berechnet 80.30 pCt. Kohlenstoff und 7.08 pCt. Wasserstoff.

Durch Auflösen der  $\alpha$ -Ditolylpropionsäure in alkoholischem Ammoniak wurde  $\alpha$ -ditolylpropionsaures Ammoniak erhalten. Das Salz krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln, verliert aber bei wiederholtem Umkrystallisiren Ammoniak.

$\alpha$ -ditolylpropionsaurer Kalk ist ein krystallinisches, in Wasser und Weingeist schwer lösliches Pulver.

0.2579 g dieses Salzes gaben 0.0630 g Calciumsulfat. Berechnet 7.32 pCt. Calcium; gefunden 7.18 pCt. Calcium.

$\alpha$ -ditolylpropionsaurer Baryt und  $\alpha$ -ditolylpropionsaures Blei sind weisse, in Wasser schwer lösliche Pulver, das  $\alpha$ -ditolylpropionsaure Kupfer bildet einen blaugrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Das  $\alpha$ -ditolylpropionsaure Silber, ein weisser Niederschlag, zersetzt sich am Licht, sowie beim Stehen mit Wasser allmählich.

0.3244 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0.0979 g Silber. Berechnet 29.91 pCt. Silber; gefunden 30.14 pCt. Silber.

$\alpha$ -ditolylpropionsaures Aethyl schmilzt bei 145° und krystallisirt aus Alkohol in schönen Prismen.

0.2276 g des Körpers lieferten 0.6754 g Kohlensäure und 0.1617 g Wasser. Gefunden 80.93 pCt. Kohlenstoff und 7.87 pCt. Wasserstoff; berechnet 80.85 pCt. Kohlenstoff und 7.80 pCt. Wasserstoff.

#### Ditolyläthan. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ .

Um die Stellung der Methylgruppen in der  $\alpha$ -Ditolylpropionsäure zu ermitteln, wurde dieselbe, mit der vierfachen Quantität Aetzkalk vermischt, destillirt. Die Destillation erfolgt glatt und ohne Verkohlung; ein schweres, in Wasser untersinkendes Oel und Wasser gehen über. Das Oel wurde mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, in Aether gelöst und mit Natrium getrocknet. Es siedet unter 723 mm Druck bei 293—295° C., und besitzt alle Eigenschaften des von O. Fischer<sup>1)</sup> beschriebenen Paraditolyläthans, liefert also wie dieses bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure das von Julius Weiler<sup>2)</sup> gewonnene bei 94° schmelzende, aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirende Ditolylketon. Einige analytische Angaben über das Ditolyläthan mögen hier eine Stelle finden.

0.2493 g Substanz lieferten 0.8309 g Kohlensäure und 0.1909 g Wasser; 0.1966 g Substanz lieferten 0.6570 g Kohlensäure und 0.1507 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
C	91.43	90.90	91.15 pCt.
H	8.57	8.51	8.52 »

#### Dinitro- $\alpha$ -Ditolylpropionsäure.<sup>3)</sup>

Fein zerriebene  $\alpha$ -Ditolylpropionsäure löst sich bei allmählichem Eintragen in eine auf — 5° C. abgekühlte Mischung von gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure ohne Gasentwicklung auf. Wird die klare, gelbliche Flüssigkeit auf Eis getropft, so scheidet sich ein weisser Körper ab, welcher nach dem Auswaschen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1193.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1183.

<sup>3)</sup> Es war die Absicht des Referenten, diesen Körper, in welchem wenigstens eine Nitrogruppe zur Verknüpfungsstelle des fetten Restes mit den aromatischen Resten die Ortholage haben kann, in einen Körper der Indigogruppe umzuwandeln. Besonderer Gründe wegen musste die Arbeit abgebrochen werden. Inzwischen hat Baeyer das Problem (diese Berichte X, 269, 362, 367, 318) gelöst, insofern er aus dem Condensationsprodukt der Brenztraubensäure mit Orthonitrobenzaldehyd Indigo darstellte.

mit Wasser zweckmässig aus heisser Essigsäure, in der er sich leicht löst, umkrystallisirt wird. Er bildet etwas gelbliche Krystalle, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig und schmilzt unter Zersetzung bei 129° C.

Die Analyse der bei 115° C. getrockneten Säure gab die Werthe, welche Dinitro- $\alpha$ -ditolypropionsäure verlangt.

0.2416 g Substanz lieferten 0.5243 g Kohlensäure und 0.1072 g Wasser. 0.1447 g Substanz lieferten 0.3148 g Kohlensäure und 0.0630 g Wasser. 0.3057 g Substanz lieferten 22 CCN bei 12.5° C. und 719 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
C	59.30	59.19	59.33 pCt.
H	4.65	4.90	4.83 »
N	8.14	8.07	— »

Die Lösung der Säure in alkoholischem Ammoniak giebt nach Verdampfung des Alkohols dinitro- $\alpha$ -ditolypropionsaures Ammoniak in Form gelber, krystallinischer Krusten, welche sich in Wasser und Weingeist leicht lösen. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorbaryum, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher schwer in kaltem, leicht aber in heissem Wasser löslich ist und daraus in Drusen krystallisirt.

0.3688 g Baryumsalz lieferten 0.1023 g Baryumsulfat. Berechnet 16.64 pCt. Baryum; gefunden 16.31 pCt.

Dinitro- $\alpha$ -ditolypropionsaures Calcium löst sich in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung krystallinisch aus.

Durch halbständiges Erwärmen der alkoholischen Lösung der Dinitro- $\alpha$ -ditolypropionsäure mit Zinn und concentrirter Salzsäure wird salzsaure Diamido- $\alpha$ -ditolypropionsäure gewonnen, welche man nach bekannten Methoden von den Chloriden des Zinns trennt. Das Chlorhydrat wird von Wasser und verdünntem Alkohol leicht aufgenommen, absoluter Alkohol fällt es aus der concentrirten wässerigen Lösung in Form wasserheller Nadeln. Wird die alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher sich in Wasser leicht löst und durch dasselbe allmählich zersetzt wird.

0.5983 g bei 100° getrocknetes Platinsalz lieferten 0.1875 g Platin. Berechnet 29.56 pCt. Platin; gefunden 29.33 pCt. Platin.

Versetzt man die wässrige Lösung der salzsauren Amidosäure mit Natriumacetat, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich an der Luft sofort bläut und hernach röthet.

0.1060 g im Vacuum getrocknete Säure lieferten 0.2213 g Kohlen-  
säure und 0.0611 g Wasser.

Berechnet 57.14 pCt. Kohlenstoff und 6.16 pCt. Wasserstoff; ge-  
funden 56.93-pCt. Kohlenstoff und 6.41 pCt. Wasserstoff.

#### Tetranitro- $\alpha$ -Ditolypropionsäure.

Wird gepulverte  $\alpha$ -Ditolypropionsäure in eine auf 15° C. abge-  
kühlte Mischung von zwei Theilen rauchender Salpetersäure und einem  
Theil concentrirter Schwefelsäure eingetragen, so löst sie sich in der-  
selben allmählich ohne Gasentwicklung auf. Die erhaltene gelbrothe  
Flüssigkeit auf Eis getropft giebt eine gelblichweisse Fällung, welche  
von heissem Alkohol leicht aufgenommen wird. Aus der erkaltenden  
Lösung scheiden sich hellgelbe, durchsichtige Krystalle ab, welche nach  
einigem Liegen unter Verlust von Krystallwasser opak werden. Sie  
lösen sich in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol,  
Chloroform und Eisessig leicht auf. Der Körper schmilzt bei 223 bis  
225° unter Bräunung und Aufschäumen. Werden grössere Mengen  
desselben im Reagensrohr erhitzt, so erfolgt unter Feuererscheinung  
lebhaftere Verpuffung.

0.1544 g bei 150° getrocknete Substanz lieferten 0.2666 g Kohlen-  
säure und 0.0551 g Wasser.

0.3613 g bei 150° getrocknete Substanz lieferten 0.6284 g Kohlen-  
säure und 0.1082 g Wasser.

0.1438 g bei 150° getrocknete Substanz lieferten 15.5 ccm Stick-  
stoff bei 10° C. und 724 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
C	47.00	47.09	47.43 pCt.
H	3.22	3.63	3.32 »
N	12.09	12.68	—

Durch Auflösen der Tetranitro- $\alpha$ -Ditolypropionsäure in alkoho-  
lischem Ammoniak wurde das Ammoniaksalz der Säure in gelben,  
glänzenden Krystallen erhalten, welche sich leicht in Alkohol und  
Wasser auflösen. Das Barytsalz der Tetranitro- $\alpha$ -Ditolypropionsäure  
ist in Wasser leicht löslich; die Lösung giebt, mit Eisenchloridlösung  
versetzt, einen gelben, unlöslichen Niederschlag. Das Zinksalz ist ein  
weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver, das weisse Silbersalz löst  
sich in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung.

#### Monobrom- $\alpha$ -Ditolypropionsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmte man die Lösung der  
 $\alpha$ -Ditolypropionsäure in Chloroform mit Brom so lange, als Brom-  
wasserstoffentwicklung stattfand. Hernach wurde das überschüssige  
Brom und das Chloroform im Dampfbade abdestillirt, der Rückstand

aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Monobrom- $\alpha$ -Ditolypropionsäure bildet zu Drusen verwachsene Krystalle, schmilzt bei 143 bis 144<sup>o</sup> und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Einige analytische Daten mögen hier Platz finden.

0.2763 g Substanz lieferten 0.6182 g Kohlensäure und 0.1282 g Wasser.

0.2265 g Substanz lieferten 0.5073 g Kohlensäure und 0.1023 g Wasser.

0.4212 g Substanz lieferten 0.2362 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden	
C	62.02	61.02	61.08 pCt.
H	5.01	5.16	5.02 »
Br	24.02	23.86	—

Das Magnesiasalz der Monobrom- $\alpha$ -Ditolypropionsäure löst sich leicht in kochendem Wasser, während das Kupfersalz und das Barytsalz in demselben sehr schwer löslich sind.

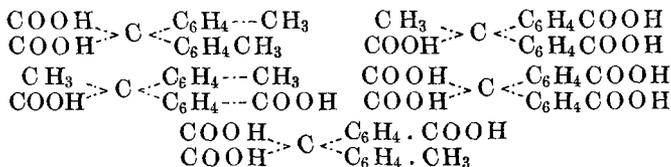
0.3586 g Barytsalz lieferten 0.1057 g Baryumsulfat. Berechnet 17.01 pCt. Baryt; gefunden 17.34 pCt. Baryt.

Monobrom- $\alpha$ -ditolypropionsaures Eisenoxyd bildet einen gelblich-weißen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser auflöst. Bei längerem Kochen dieser Lösung erfolgt indessen Abscheidung von Eisenoxyd.

Monobrom- $\alpha$ -ditolypropionsaures Silber und monobrom- $\alpha$ -ditolypropionsaures Quecksilberoxyd sind weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Niederschläge; das Quecksilbersalz löst sich auch in heissem Alkohol.

#### Diphenyläthantricarbonsäure.

Der Natur der  $\alpha$ -Ditolypropionsäure entsprechend, konnte die Oxydation derselben zu verschiedenen Säuren führen, nämlich zu:



Indessen wirkt verdünnte Salpetersäure selbst beim Kochen nicht auf die  $\alpha$ -Ditolypropionsäure ein und das Fittig'sche Oxydationsgemisch spaltet von derselben Kohlensäure ab, sie in Ditolylketon, Carbonylphenylmethylphenylketon und Benzophenondicarbonsäure umwandelnd. Nur übermangansaures Kali oxydirt die  $\alpha$ -Ditolypropionsäure ohne Abspaltung von Kohlensäure zu Diphenyläthantricarbonsäure. Zur Darstellung dieser Säure versetzt man die kochende wässrige Lösung von  $\alpha$ -ditolypropionsaurem Natron mit Permanganatlösung,

entfernt den Ueberschuss des Oxydationsmittels durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol, filtrirt und säuert das wasserhelle concentrirte Filtrat mit Schwefelsäure an. Es fällt eine weisse, weiche Masse aus, die in kurzer Zeit zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die Säure löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Sie bildet glänzende, farblose Krystalle und schmilzt bei 253 — 255°. Concentrirte Salpetersäure greift die Diphenyläthantricarbonsäure nur wenig an; wenigstens scheidet sich die in der Wärme gelöste Säure beim Erkalten grösstentheils unverändert in glänzenden Krystallen ab. Die Analyse der Säure ergab Werthe, welche der Formel  $C_{17}H_{14}O_6$  entsprechen.

0.3274 g Substanz lieferten 0.7830 g Kohlensäure und 0.1491 g Wasser.

0.6041 g Substanz lieferten 1.4424 g Kohlensäure und 0.2531 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
C	64.97	65.21	65.11 pCt.
H	4.46	5.06	4.65 »

Neutrale Salze. Wird die Diphenyläthantricarbonsäure mit überschüssigem, weingeistigem Ammoniak erwärmt, so krystallisirt das neutrale Ammoniaksalz derselben beim Erkalten in Nadeln aus, welche sich sowohl in Wasser als auch in Weingeist leicht lösen. Das durch Umsetzen dieses Salzes mit Chlorbaryum gewonnene Barytsalz bildet einen weissen, in kochendem Wasser nur wenig löslichen Niederschlag. Neutrales diphenyläthantricarbonsaures Eisenoxyd ist ein gelbbrauner flockiger Niederschlag.

Das neutrale diphenyläthantricarbonsaure Zink löst sich in kaltem Wasser leicht auf. Wird diese Lösung erwärmt, so fällt das Salz in Flocken aus.

Das neutrale Bleisalz ist ein weisser, schwerer Niederschlag, das neutrale Quecksilberoxydsalz löst sich in Wasser und in Alkohol auf. Das Silbersalz, ein weisser krystallinischer Niederschlag, löst sich nur schwer in kochendem Wasser.

0.3145 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0.1594 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	51.02	50.62 pCt.

Saure Salze. Wird Sodalösung mit so viel Diphenyläthantricarbonsäure gekocht, dass von dieser ein Theil ungelöst bleibt, so erhält man Dinatriumdiphenyläthantricarbonat. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorbaryumlösung, so entsteht eine weisse, krystallinische Fällung, welche beim Erhitzen verschwindet. Das durch Fällung erzeugte Kupfersalz ist blaugrün und in heissem Wasser schwer löslich. Das durch Wechselerzersetzung aus dem Natronsalz gewonnene

saure diphenyläthantricarbonsäure Silber löst sich leicht in heissem Wasser.

0.4864 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0.1982 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	40.90	40.75 pCt.

Dass der im Vorigen beschriebenen Säure wirklich der Name Diphenyläthantricarbonsäure zukommt, ergibt sich aus ihrer Umwandlung in Diphenyläthandicarbonsäure respektive Diphenyläthan.

#### Diphenyläthandicarbonsäure.

Die Diphenyläthantricarbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung und erzeugt ein krystallinisches Sublimat. Zur Darstellung dieser neuen Verbindung wurde eine Retorte mit Diphenyläthantricarbonsäure zur Hälfte gefüllt und im Oelbade auf 280° erhitzt. Nach Verlauf von zwei Stunden hatte sich der Retortenhals erfüllt mit überzolllangen Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff lösen. Wasser fällt den Körper aus der alkoholischen Lösung. Derselbe schmilzt bei 275° und ist Diphenyläthandicarbonsäure wie seine Analyse ergab.

0.3048 g Substanz lieferten 0.7921 g Kohlensäure und 0.1445 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$	Gefunden
C	71.11	70.96 pCt.
H	5.18	5.26 »

Das Kalksalz der Säure wurde durch längeres Kochen derselben mit Wasser und Kreide gewonnen. Es löst sich schwer in Wasser.

#### Diphenyläthan.

Diesen Kohlenwasserstoff gewinnt man, wenn ein inniges Gemisch von Diphenyläthandicarbonsäure und der vierfachen Menge Natronkalk der Destillation unterworfen wird. Das mit Wasser übergehende, auf demselben schwimmende Oel wird mit Sodalösung geschüttelt, in Aether aufgenommen, mit Natrium getrocknet. Es siedet bei 286° und besitzt alle Eigenschaften des aus Aldehyd dargestellten Diphenyläthans. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse festgestellt:

0.1544 g Substanz lieferten 0.5232 g Kohlensäure und 0.1092 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	92.31	92.42 pCt.
H	7.69	7.83 »

München, 17. Juni 1882.