

acetessigesterdibromids,  $C_6H_8Br_4O_3$ , »selbst bei der Temperatur des kochenden Wassers« als einen Grund gegen seine Auffassung dieses Körpers als Molekularverbindung.

Auf jene Conrad'sche Abhandlung habe ich nur in Betreff jenes angedeuteten Zweifels über die Darstellung mehrfach gebromter Metallacetessigester zu bemerken, dass der Unterschied in der Publikation der Annalen und Berichte einfach darauf zurückzuführen ist, dass es mir bei der Abfassung der letzteren Abhandlung bereits gelungen war, die früher nicht darstellbaren Kupferverbindungen mehrfach gebromter Acetessigester zu erhalten. Diese bisher nicht untersuchten und mit Ausnahme des Kupfermonobromacetessigesters nicht analysirten, verschieden grün gefärbten, krystallinischen Kupferverbindungen erhält man am leichtesten und schönsten dadurch, dass man eine alkoholische Lösung der Bromverbindung mit einer neutralen, wässerigen Kupferacetatlösung im Ueberschuss versetzt<sup>1)</sup>.

Ob ein Kupferpentabromacetessigester existirt, habe ich bisher nicht nachweisen können.

München, im Januar 1883.

### 58. M. C. Traub: Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolin.

(Eingegangen am 5. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Otto Fischer<sup>2)</sup> zeigte, gelingt es mit leichter Mühe, die Phtaleinreaktion auch auf das Dimethylanilin auszudehnen als Bestätigung der Uebereinstimmung im Verhalten zwischen Phenolen und tertiären aromatischen Aminen.

Die von Fischer auf obengenannte Base beschränkte Reaktion versuchte ich auf tertiäre, aromatische Amine, deren Stickstoff vom Dimethylanilin wesentlich verschiedene Bindungsverhältnisse zugeschrieben werden, auf Pyridin- und Chinolinbasen anzuwenden.

Von den in dieser Richtung unternommenen Versuchen will ich hier in Form einer vorläufigen Mittheilung über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolin berichten; eine weitergehende Abhandlung über die hier in Frage kommenden Körper soll in Bälde zur Veröffentlichung gelangen.

<sup>1)</sup> Auf dieselbe Weise kann man auch am besten den Kupferacetessigester in schönen, grossen Nadeln darstellen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1753.

Uebergiesst man Phtalsäureanhydrid mit Chinolin, so nimmt das Gemisch schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schwach gelbe Färbung an, welche durch 3 — 4stündiges Erhitzen bei  $+150^{\circ}$  in eine rothgelbe übergeht. Die Reaktion vollzieht sich ohne jedes Hilfsmittel, wird jedoch durch Zusatz wasserentziehender Körper beschleunigt. Nach der Entfernung des überschüssigen Chinolins durch verdünnte warme Salzsäure bleibt eine halb feste, klebrige Masse zurück, aus welcher sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig ein rein gelber Körper als Hauptprodukt von einem in geringer Menge nebenbei entstehenden rothbraunen Antheile abscheiden lässt. Die aus Eisessig erhaltenen, krystallinischen Krusten werden mit heissem Benzol aufgenommen, aus welchem sich beim Erkalten kleine, goldglänzende, zu Drusen vereinigte Nadeln ausscheiden. Diese, bei  $100^{\circ}$  und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.
C	78.76	78.67 pCt.
H	3.92	3.82 »
N	5.72	5.42 »

Die Resultate der Analyse zeigen somit, dass sich hier nicht Chinolinphtalein gebildet hat (berechnet hierfür: C 82.93; H 4.12; N 7.21 pCt.), sondern dass hier eine der Anthrachinonbildung analoge Reaktion zwischen Phtalsäure und Chinolin stattgefunden hat.

Berechnet für  $C_{17}H_9NO_2$

C	78.67 pCt.
H	3.47 »
N	5.40 »

Der Körper, welchen ich kurzweg als Chinophtalon bezeichne, zeigt sich auch in seinen Eigenschaften sehr verschieden von dem Phtalein des Dimethylanilins.

Das Chinophtalon ist fast unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther, reichlich löst es sich nur in heissem Benzol und Eisessig. Bei kaum wahrnehmbarer, alkalischer Reaktion wird es von verdünnten Säuren kaum mehr aufgenommen als von Wasser, leicht dagegen von concentrirter kalter Schwefelsäure, aus welcher es jedoch beim Eingiessen in Wasser wieder unverändert abgeschieden wird. Ebenso zeigt sich nascirender Wasserstoff ohne Einwirkung.

Das Chinophtalon schmilzt bei  $+235^{\circ}$  (uncorr.) und sublimirt bei weiterem, vorsichtigen Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in zierlichen Nadeln. Kochende Kalilauge bewirkt keine Veränderung; schmelzendes Kali führt erst bei über  $250^{\circ}$  gelegenen Temperaturen Zersetzung herbei, es entweichen nun reichlich Dämpfe, deren Geruch

sofort Chinolin erkennen lässt. Der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt liefert eine Flüssigkeit, zahlreiche, weisse Krystallblättchen enthaltend, welche sich als Benzoësäure erweisen.

Erwärmt man Chinophtalon mit rauchender Schwefelsäure, so werden Sulfosäuren erhalten, deren Trennung sich durch die Baryumsalze leicht erreichen lässt.

Mit dem Studium dieser und anderer Derivate des Chinophtalons bin ich zur Zeit beschäftigt und behalte mir hierüber weitere Mittheilungen vor. Ich erwähne hier noch, dass es mir bis jetzt nicht gelungen ist, ein dem Dimethylanilinphthaleïn entsprechendes Phthaleïn der hier in Rede stehenden Basen, welche in diesem Falle die Phenole an Reaktionsfähigkeit übertreffen, zu erhalten.

Bern, Laboratorium der Staatsapotheke.

**59. Hans Walder: Ueber die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure.**  
(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich seiner Zeit<sup>1)</sup> erwähnt habe, lässt sich das  $\beta$ -Dinaphtol in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat in eine Säure überführen, welcher die Formel  $C_{18}H_{12}O_4$  zukommt.

Es sei mir gestattet, auf diese Verbindung und zunächst auf deren Darstellung etwas näher einzutreten.

Ich löste ein abgewogenes Quantum  $\beta$ -Dinaphtol in verdünnter Natronlauge und setzte zu dieser Flüssigkeit nach und nach Kaliumpermanganat (dreiprocentige Lösung), zusammen in einem Betrage, welcher bei den ersten Versuchen auf die Darstellung von Phthalsäure, bei späteren Versuchen auf diejenige der Säure,  $C_{18}H_{12}O_4$ , berechnet war.

Die Dinaphtollösung färbte sich nach jedem Zusatz von Kaliumpermanganat intensiv grün; allmählich erschien braunes Manganoxyd und erblich die grüne Farbe, worauf eine neue Menge Oxydationsmittel zugefügt wurde. Die Reaktion wird übrigens nach und nach träger und so verschwand die Grünfärbung, welche die letzte Partie Permanganat hervorgerufen hatte, erst nach langem Stehen. Auf dem Wasserbade geht die Reaktion um Vieles rascher vor sich. Daher ist es vortheilhaft, gelinde zu erwärmen.

Die Reaktionsflüssigkeit scheidet in manchen Fällen beim Erkalten ein gelbweisses, krystallinisches Pulver aus; sie ist nur schwach gelb gefärbt. Ich habe warm vom Manganniederschlag abfiltrirt und diesen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2177.