

bis beinahe zur Trockne ¹⁾, nahm mit kaltem Wasser auf und titrirte mit $\frac{1}{10}$ Norm. Aetzkali und -Säure auf Rosa.

0.7 g reines neutrales $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gelöst in 8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsäure, wurden mit Alkohol gefällt und ausgewaschen, das Filtrat abgedampft, mit Wasser aufgenommen und titirt. Zur Neutralisirung der freien Säure waren 7.9 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali erforderlich. Drei ausgeführte Analysen einer Thonerde des Handels ergaben 1.80 pCt., 1.90 pCt. und 1,87 pCt. freie Säure.

Tropäolin wird durch neutrale schwefelsaure Thonerde nicht verändert, ist dagegen gegen freie Säure zu unempfindlich. •

Aethylorange ist gegen freie Säure am empfindlichsten, wird aber auch schon durch neutrale schwefelsaure Thonerde rosa gefärbt, so dass die weitere Veränderung durch freie Säure nicht mehr deutlich erkennbar ist.

Methylorange ist desgleichen ausserordentlich empfindlich gegen freie Säure, wird aber durch reine neutrale schwefelsaure Thonerde nicht rosa, sondern nur orange gefärbt, so dass die Veränderung in rosa durch freie Säure leicht zu erkennen ist.

Die übrigen bisher angewendeten Reaktionen eignen sich weniger gut.

Die Reaktion von Giseke mit Blauholzabkochung hat den Fehler, dass sie nicht augenblicklich, sondern erst nach 2—3 Minuten eintritt.

Die Stein'sche Probe mit Ultramarinpapier ist zu unempfindlich.

Der Nachweis durch Abdampfen mit Zuckerlösung auf dem Wasserbade ist wegen der, wenn auch in sehr geringem Maasse auftretenden, Dissociirung ein unsicherer.

Genauere Details werde ich an anderer Stelle folgen lassen.

München. Mitte Juli 1883. Chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule.

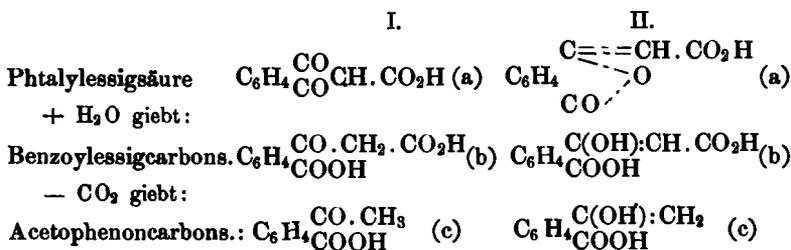
371. S. Gabriel: Ueber die Constitution einiger Derivate der Phtalylessigsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXX.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Je nachdem in der Phtalylessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$, der Complex $(\text{CH COOH})^{\text{II}}$ an zwei oder an einem Atom Kohlenstoff gebunden ist, werden sich in ungezwungener Weise für die Benzoylessigcarbon-säure und die Acetophenoncarbonsäure entweder die unter I. oder die unter II. befindlichen Formeln ergeben:

¹⁾ Stark alkoholische Lösungen lassen sich nämlich mit Methylorange nicht titiren.



Nun habe ich vor einiger Zeit ¹⁾ gezeigt, dass der Acetophenoncarbonsäure die Formel Ic. zukommt, also ausserhalb der Carboxylgruppe kein Hydroxyl vorhanden ist, da sich die Substanz durch Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung verwandelt, welche ihrem Verhalten nach als ein gemischtes Anhydrid der Acetophenoncarbon- und Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aufzufassen ist.

Die folgenden Versuche, bei welchen nach dem Vorgang von Victor Meyer Hydroxylamin zum Nachweis der beiderseitig an Kohlenstoff gebundenen $(\text{CO})^{\text{H}}$ gruppe benutzt wurde, bestätigen nicht nur das frühere erhaltene Resultat bezüglich der Acetophenoncarbonsäure, sondern thun auch dar, dass der Benzoylessigcarbonsäure die Formel Ib. zukommt.

Benzoylessigcarbonsäure und Hydroxylamin. Lässt man 1 g der Säure in der grade ausreichenden Menge Natronlauge gelöst und mit 0.59 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.5 g Soda versetzt, 24 Stunden stehen, so ruft Zusatz von Salzsäure eine krystallinische Fällung hervor, welche in fixen Alkalien und Ammoniak leicht löslich, in heissem Wasser nur schwierig, in kaltem noch weniger, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Die zur Analyse bestimmte Portion wird nicht bei höherer Temperatur, sondern über Schwefelsäure getrocknet, weil sie sonst partiell in eine ammoniakunlösliche Substanz (s. u.) übergeht.

Wann die Verbindung (unter Aufschäumen) schmilzt, lässt sich nicht genau fixiren, da der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt: so schmolz eine Probe bei 150° , eine zweite bei 148° ; die erste, in Schwefelsäure von 148° getaucht, verflüssigte sich noch, als die Temperatur auf 130° gesunken war; ist die Substanz einmal bis zum Aufhören der Gasentwicklung im geschmolzenen Zustand verblieben und dann erstarrt, so zeigt sie den Schmelzpunkt 158° und erscheint identisch mit der weiter unten zu beschreibenden Verbindung.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 919.

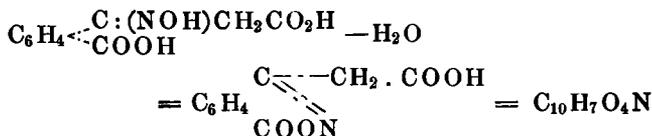
Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C	58.54	58.97 pCt.
N	3.42	3.77 »
H	6.83	7.18 »

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf einen Körper von der Formel $C_{10}H_7NO_4$, dessen Bildung aus den angewandten Substanzen durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Zweifellos ist in erster Linie aus der Benzoylessigcarbonsäure durch Austausch des Carbonylsauerstoffs gegen Oximid (NOH)^m die Verbindung $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entstanden und dann aus dieser, wie so oft bei Orthoverbindungen beobachtet, Wasser unter Bildung einer ringförmigen Bindung zwischen den Seitenketten ausgetreten:



Darnach ist die Verbindung als das innere Anhydrid einer β -Isonitrosopropion-*o*-benzoësäure aufzufassen. Dieser Formel gemäss erscheint die Substanz als eine einbasische Säure, und in der That liess sie sich in ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_4NAg$ verwandeln, als man sie mit einer zur Auflösung nicht ausreichenden Menge Ammoniaks übergoss, filtrirte und das erwärmte, neutrale Filtrat mit heisser Silbernitratlösung versetzte, wodurch eine weisse, pulvrige, aus mikroskopischen Kryställchen bestehende Fällung entstand, welche nach dem Trocknen bei ca. 100° folgenden Silbergehalt aufwies:

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_6O_4NAg$
Ag	34.21	34.62 pCt.

Da das Salz beim Erhitzen verpufft, so wurde es zur Silberbestimmung in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Salzsäure gefällt.

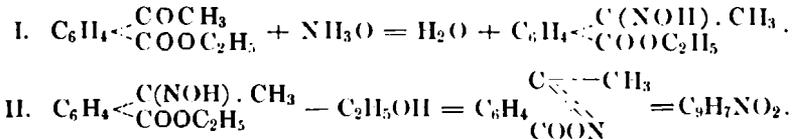
Es wurde oben erwähnt, dass die vorbeschriebene Säure beim Erhitzen unter Schäumen in eine bei 158° schmelzende Verbindung übergeht; eine Substanz von den nämlichen Eigenschaften entsteht nun auch, wenn eine wässrig-alkoholische Lösung von freier Benzoylessigcarbonsäure und Hydroxylaminchlorhydrat (also ohne Zusatz von Natron resp. Soda) einige Tage stehen lässt: im Verlauf dieser Zeit lagern sich am Boden Krystallblättchen ab, welche an der Luft getrocknet bei 158—159° schmelzen, in Ammoniak unlöslich sind und

von Natronlauge erst beim Erwärmen aufgenommen werden, um auf Säurezusatz wieder auszufallen. Dieselbe Verbindung entsteht endlich bei Einwirkung von

Acetophenoncarbonsäureäther auf Hydroxylamin. Man gewinnt den (ölförmigen) Aether in der üblichen Weise durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff und Füllen mit Wasser; 1.2 g des Aethers werden mit 0.6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.5 g Soda in alkoholisch-wässriger Lösung 2 Tage stehen gelassen, dann eingedampft und die restirende Krystallmasse aus siedendem Wasser, worin sie schwerlöslich ist, oder aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dabei in langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 157—159° gewonnen, welche bei der Elementaranalyse zur Formel $C_9H_7NO_2$ führten:

	Ber. f. $C_9H_7NO_2$	Gefunden
C	67.08	66.67 pCt.
H	4.35	4.54 »
N	8.69	8.86 »

Auch die Bildung dieser Substanz findet gewiss wie diejenige der oben beschriebenen Verbindung, $C_{10}H_7O_4N$, in zwei Phasen statt:



Die Verbindung $C_9H_7NO_2$ kann hiernach als das innere Anhydrid der Phenylmethylacetoxim-*o*-carbonsäure bezeichnet werden. Die früher erwähnte Bildung derselben aus dem vorherbeschriebenen Anhydrid der β -Isonitrosopropion-*o*-benzoësäure findet einfach unter Kohlensäureabgabe statt, und dieser leichte Uebergang erinnert an die Umwandlung der Benzoylessigcarbon- in die Acetophenoncarbonsäure.

Die leichte Darstellbarkeit des inneren Anhydrides der Phenylmethylacetoxim-*o*-carbonsäure führte zu Versuchen, die analoge Verbindung, welche statt des Methyls die Gruppe CBr_3 enthält, zu bereiten; von einer solchen Substanz war eine ähnliche Reactionsfähigkeit zu erwarten, wie sie die Tribromacetophenoncarbonsäure, $CBr_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, zeigt, welche mit Alkalien sofort in Bromoform und Phtalsäure zerfällt¹⁾. Zur Herstellung des gewünschten Bromkörpers schienen zwei Wege offen: entweder aus der Tribromacetophenoncarbonsäure und Hydroxylamin (unter Wasseraustritt) oder durch Bromirung des inneren Anhydrides der Phenylmethylacetoxim-*o*-carbonsäure (in

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte X, 1555.

ähnlicher Weise, wie durch Einwirkung von Brom auf Benzoylessigcarbonsäure Tribromacetophenoncarbonsäure entsteht; l. c.). Die Versuche ergaben nun, dass Tribromacetophenoncarbonsäure und Hydroxylaminchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung nach 24 stündigem Stehen jedenfalls nicht auf einander wirken, denn aus dem nach der Verdunstung bleibenden Rückstand liess sich die unveränderte Säure (Schmelzpunkt 161°) isoliren; setzt man aber dem Reaktionsgemisch soviel Soda hinzu, als zur Bindung der Säure und Freimachung des Hydroxylamins nöthig ist, so tritt bald der Geruch des Bromoforms auf, welches den Zerfall der Tribromacetophenoncarbonsäure anzeigt.

Uebergiesst man dagegen 2 g des inneren Anhydrids der β -Isonitrosopropion-*o*-carbonsäure mit 8–10 g Brom, fügt etwa 50 g Eisessig hinzu und kocht (eventuell unter Zusatz neuer Menge Eisessig) so lange, bis alles überschüssige Brom verjagt ist, wobei auch Bromwasserstoffsäure auftritt, so setzt sich schon aus der heissen Flüssigkeit ein weisser, körnig krystallinischer Bodensatz (A.) ab, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Aus den Eisessigmutterlaugen entsteht auf Wasserzusatz eine Emulsion, welche zu Krystallen erstarrt, die in siedendem Alkohol nicht allzuschwer löslich, in Nadeln anschliessen, indess aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnten. Die Krystalle A sind selbst in siedendem Alkohol nur äusserst schwer löslich, besser in siedendem Eisessig, aus welchem sie sich beim Erkalten in zackigen Schuppen vom Schmelzpunkt $223-223.5^{\circ}$ abscheiden; sie sind stickstoffhaltig und geben bei der Analyse Zahlen, aus denen hervorgeht, dass unter Austritt von Kohlenensäure statt des erwarteten Tribrom- ein Dibromsubstitutionsproduct, $C_9H_5Br_2NO_2$ entstanden ist:

	Ber. f. $C_9H_5Br_2NO_2$	Gefunden
C	33.86	34.20 pCt.
H	1.57	1.69 »
Br	50.16	50.05 »

Wenn es aus den oben erwähnten und früheren Versuchen auch als ausgemacht gelten kann, dass Benzoylessigcarbon- und Acetophenoncarbonsäure die sub I gegebene Constitution besitzen, so ist doch für die Phtalylessigsäure selber dadurch noch kein endgültiger Entscheid zwischen den Formeln Ia und IIa getroffen, weil jene beiden Säuren die Formeln Ib resp. Ic haben können, wenn auch die Phtalylessigsäure die Constitution IIa aufweist: denn nach Erlenmeyer lagern sich, wie bereits erwähnt ¹⁾, tertiäre Alkohole, in welchen der Complex $[C(OH)]^{III}$ mit 2 Affinitäten an einem Kohlenstoffatom haftet,

¹⁾ Vergl. diese Berichte XIV, 921.

leicht in Ketone um, was für vorliegenden Fall in einer Vertauschung der Constitutionsformeln IIb und IIc mit Ib und Ic seinen Ausdruck findet.

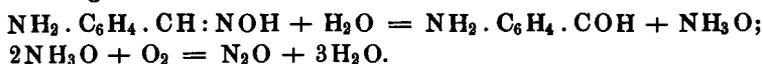
Aus der Beobachtung, dass Phtalylessigsäure abweichend von den Ketonen mit Hydroxylamin¹⁾ nicht reagiert, einen Beweis für die Formel IIa resp. gegen die Formel Ia herleiten zu wollen, erscheint wohl verfrüht, da, wenn derartige Diketone auf Hydroxylamin überhaupt einwirken, die Einwirkung durch die Unlöslichkeit der Phtalylessigsäure jedenfalls sehr erschwert wird.

372. S. Gabriel: Zur Kenntniss des *m*-Amidobenzaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXI.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Vor etwa Jahresfrist²⁾ habe ich gezeigt, dass man *o*-Amidobenzaldehyd durch Oxydation von Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol, welches bald darauf³⁾ als *o*-Amidobenzaldoxim $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ erkannt wurde, darstellen kann. Die Reaction lässt sich nach Maassgabe der bei Oxydation des *m*-Nitrobenzaldoxims⁴⁾ beobachteten Erscheinungen am einfachsten erklären, wenn man annimmt, dass durch die überschüssige Säure des Oxydationsmittels (es kam eine saure Lösung von Eisenchlorid zur Verwendung) das Amidobenzaldoxim zunächst unter Wasseraufnahme in Amidobenzaldehyd und Hydroxylamin gespalten und dann das letztere durch das Oxydationsmittel bekanntermaassen in Wasser und Stickoxydul⁵⁾ verwandelt wird, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



Ich habe nunmehr versucht, die analoge Umsetzung in der Metareihe vorzunehmen, um zu dem im reinen Zustande offenbar noch unbekanntem *m*-Amidobenzaldehyd zu gelangen, über welchen wir einige Angaben in den von Tiemann und Ludwig⁶⁾ und Friedländer⁷⁾ ausgeführten Untersuchungen vorfinden. Ich bemerke im Voraus, dass auch mir die Isolirung des reinen Amidoaldehyds nicht gelang,

1) Vergl. B. Lach, diese Berichte XVI, 1782.

2) Diese Berichte XV, 2004.

3) Diese Berichte XV, 3057; XVI, 517.

4) Diese Berichte XVI, 521 f.

5) Donath, diese Berichte X, 766; Meyeringh, diese Berichte X, 1940.

6) Diese Berichte XV, 2044.

7) Diese Berichte XV, 2109.