

543. S. Gabriel: Ueber die Constitution der Phталyl-  
essigsäure.

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

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 27. October.]

Wenn sich Phталsäureanhydrid mit anderen Körpern, z. B. Phenol oder Benzol condensirt, so wird der Sauerstoff des austretenden Wassers aus dem Phталsäureanhydrid entnommen, und zwar theilhaft an der Reaction nicht, wie ursprünglich angenommen, der sogenannte »Anhydrid«sauerstoff, d. h. derjenige, welcher die beiden Carbonyle mit einander verbindet, sondern, wie spätere Untersuchungen zeigten, das Sauerstoffatom eines Carbonyls; es entstehen also nicht Phталylverbindungen  $C_6H_2(CO)_2X_2$  (Phталyl =  $[C_6H_2(CO)_2]^{II}$ ), sondern Körper von der Formel  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CX_2 \\ CO \end{array} \right\} O$ , welche als Derivate des Phталides  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array} \right\} O$  aufzufassen sind.

Für das Condensationsproduct aus Phталsäure- und Essigsäureanhydrid ist seiner Zeit, den damaligen Anschauungen entsprechend, die Constitutionsformel  $C_6H_4(CO)_2 : CH.COOH$  und die Bezeichnung Phталylessigsäure<sup>1)</sup> aufgestellt worden; fasst man es aber als Phталid-  
verbindung auf, so müsste es durch die Formel  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C \equiv CH.COOH \\ C \end{array} \right\} O$   
gegeben werden.

Die Bestätigung der Constitution einiger Derivate der Phталylessigsäure, welche ich vor einiger Zeit<sup>2)</sup> lieferte, ist, wie bereits hervorgehoben worden<sup>3)</sup>, für die Beurtheilung der Structur der Säure selber nicht maassgebend.

Die im folgenden beschriebenen Beobachtungen scheinen dagegen eher geeignet, zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der Säure beizutragen.

Wird Phталylessigsäure aus einer kleinen Retorte im Vacuum destillirt, so tritt Kohlensäure auf, und in der Vorlage sammelt sich eine weissgelbe, halb feste Masse; leitet man durch letztere Wasserdampf, so geht mit dem Wasser eine Substanz über in Form einer weissen Emulsion, welche sich schon im Kühler zu farblosen Krystallmassen verdichtet; aus dem wässrigen Destillat setzen sich beim Stehen weitere Mengen derselben Materie in kleinen, glasglänzenden, gut ausgebildeten Rhomben ab; dieselbe schmilzt bei 58—60°, besitzt

1) Gabriel und Michael, diese Berichte X, 391, 1551, 2199: XI, 1007.

2) Gabriel, diese Berichte XIV, 919; XVI, 1992.

3) Gabriel, diese Berichte XVI, 1996.

einen an Phtalid erinnernden Geruch, löst sich in heissem Wasser und wird sehr leicht von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen. Beim längeren Aufbewahren geht sie in eine gelbliche, glasige, geruchlose Masse über; die nämliche Veränderung erleidet sie zum grossen Theil, so oft man sie mit Wasserdampf übertreibt, indem beträchtliche Mengen eines gelben, zäben, nicht mehr flüchtigen Harzes im Kolben zurückbleiben; wird aber letzteres im Vacuum über freiem Feuer destillirt, so geht ein Oel über, aus welchem man mit Wasserdampf wiederum gewisse Mengen der ursprünglichen Substanz abblasen kann. Erhitzt man die Substanz längere Zeit auf dem Wasserbad, so schmilzt sie zunächst, verflüchtigt sich theilweis, und schliesslich bleibt eine zähe, amorphe Substanz zurück. Offenbar findet also eine Polymerisation der leicht schmelzenden Verbindung statt, woraus sich die geringe Ausbeute, — sie beträgt ca. 10 pCt. — erklärt; übrigens tritt bei der Destillation der Phtalylessigsäure ausserdem Phtalsäure auf, welche man in dem wässrigen Kolbeninhalt nach Abblasen der flüchtigen Substanz vorfindet.

Die nämliche Verbindung lässt sich auch auf anderem, minder kostspieligem Wege bereiten, nämlich aus dem harzigen Nebenproducte, welches von der Darstellung der Phtalylessigsäure<sup>1)</sup> herrührt; die Menge desselben wird zu 30 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrides angegeben, allein in selbigem sind noch beträchtliche Mengen von Phtalsäure enthalten: wenn man nämlich das Harz mit verdünnter Natronlauge kocht, so geht es fast ganz mit dunkelrothbrauner Farbe in Lösung, und wird letztere nunmehr mit Salzsäure übersättigt, so fällt ein gelbbraunes amorphes Pulver aus, welches sich beim Kochen zu Klumpen zusammenballt, nach dem Erkalten und Trocknen leicht zerreiblich ist, und dessen Menge nur 2.5—3 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrides ausmacht.

Es empfiehlt sich nun für den vorliegenden Zweck, die Einwirkung des Phtalsäureanhydrides auf das Acetanhydrid so zu leiten, dass möglichst viel des braunen Pulvers entsteht: dies lässt sich, indem man von Gewinnung der Phtalylessigsäure ganz absteht, in folgender Weise erreichen:

1 Theil Phtalsäureanhydrid und 1 Theil Essigsäureanhydrid werden mit  $\frac{1}{3}$  Theil trockenen Natriumacetats 7 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, darnach mit dem doppelten Volumen Eisessig versetzt und in eine grosse Menge siedenden Wassers eingegossen. Dabei scheidet sich das nämliche gelbbraune Pulver und zwar in einer Menge von  $\frac{2}{3}$  Theilen, also 66 pCt., des angewandten Phtalsäureanhydrides aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1552.

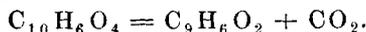
Das getrocknete Pulver giebt durch Destillation im luftverdünnten Raum ein rothgelbes, nach und nach erstarrendes Oel, aus welchem sich durch Wasserdampf ein mit der oben beschriebenen, flüchtigen Substanz völlig identischer Körper abblasen lässt.

Die Analyse der flüchtigen Substanz gab folgende Zahlen:

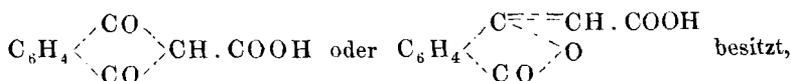
	Ber. für $C_9H_6O_2$	Gefunden
C	73.97	72.94
H	4.11	4.18

Der berechnete Kohlenstoffgehalt weicht zwar von der beobachteten um 1 pCt. ab, und neue Analysen erschienen wünschenswerth: dennoch wurde davon Abstand genommen, einerseits, weil sich der Reindarstellung der Substanz die leichte Veränderlichkeit entgegenstellt, und andererseits, weil sich aus den nachstehend beschriebenen Umsetzungen die Formel  $C_9H_6O_2$  zweifellos ergibt.

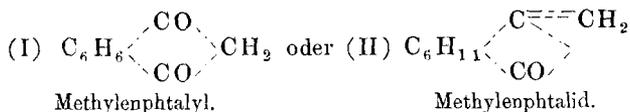
Eine Verbindung  $C_9H_6O_2$  wird aus der Phtalylessigsäure nach folgender Gleichung entstehen:



Ihre Constitutionsformel kann, je nachdem die Säure die Structur



durch folgende Schemata gegeben werden:

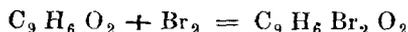


Das Verhalten der Substanz gegen Brom spricht dafür, dass Methylenphtalid vorliegt.

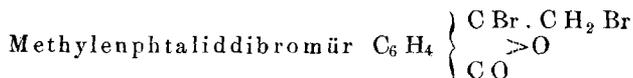
Löst man nämlich die flüchtige Verbindung in Chloroform und tröpfelt eine Lösung von Brom in Chloroform hinzu, so verschwindet die Bromfärbung sofort, ohne dass Bromwasserstoff auftritt. Wenn Brom nicht mehr aufgenommen wird, verdunstet man das Chloroform durch gelindes Erwärmen und erhält als Rückstand ein Oel, welches sehr bald zu einem Krystallkuchen erstarrt; letzterer wird in wenig heissen Chloroforms gelöst und dann mit heissem Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt, wonach bald demantglänzende, derbe Krystalle vom Schmp. 98—99° anschliessen; selbige lösen sich auch in Alkohol, werden aber dadurch langsam unter Bromwasserstoffabgabe zersetzt. Die Analyse des Bromkörpers führte zu der Formel  $C_9H_6Br_2O_2$

	Berechnet	Gefunden
C	35.29	35.59 pCt.
H	1.96	2.15 »
Br	52.29	52.01 »

er ist mithin durch Addition von Brom nach der Gleichung

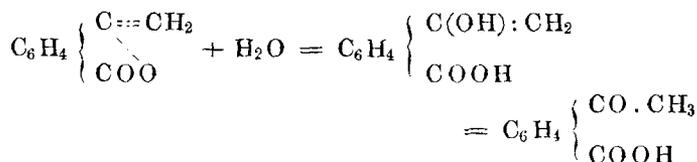


entstanden; die Fähigkeit der flüchtigen Substanz, Brom zu addiren, wird aber nur verständlich, wenn man sie der zweiten Formel entsprechend, welche Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen aufweist, als Methylenphtalid auffasst. Der Bromkörper selber würde demnach als



zu bezeichnen sein.

Wird Methylenphtalid mit Kalilauge gelinde erwärmt, so geht es sehr bald in Lösung; übersättigt man nunmehr mit Salzsäure, so tritt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, beim Reiben mit dem Glasstabe eine Abscheidung von farblosen, breiten Nadeln ein, welche sich beim Vergleich als Acetophenoncarbonsäure erwiesen, und deren Bildung sich im Sinne folgender Zeichen erklärt:



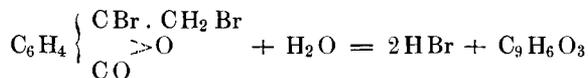
indem die zunächst entstehende Verbindung, welche ein Hydroxyl an einem ungesättigten Kohlenstoffatom enthält, sich in die stabile Keton-säure umlagert<sup>1)</sup>.

Kocht man Methylenphtaliddibromür (1.5 g) mit Wasser (250 g), so geht es allmählich in Lösung; die Flüssigkeit nimmt saure Reaction an und liefert, wenn man sie auf ein kleines Volumen eindampft, wobei stechende Dämpfe entweichen, nach dem Erkalten unter vorangehender Trübung zugespitzte Kryställchen, welche aus etwas siedendem Alkohol umkrystallisirt lange, gelbliche, bromfreie Nadeln vom Schmelzpunkt 144—146° darstellen. Die Analyse derselben ergab:

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	66.66	66.47 pCt.
H	3.70	3.96 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1996.

Die bromfreie Substanz ist aus dem Dibromür mithin wie folgt entstanden:



und möge der Kürze halber als

### Methylenphtalidoxyd

bezeichnet werden. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die Menge des schwierig zu beschaffenden Materials — die Mutterlaugen desselben schwärzen sich und verharzen selbst beim Verdunsten im Vacuum — nicht aus, dagegen konnte mit Sicherheit festgestellt werden, dass das Oxyd identisch ist mit einer bereits früher<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindung, welche durch Bromiren der Acetophenoncarbonsäure und nachherige Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser erhalten worden war: auf den dabei voraussichtlich stattfindenden Vorgang werde ich weiter unten eingehen.

In der Hoffnung, das an der Phtalylessigsäure beobachtete, im Vorstehenden beschriebene Verhalten auch bei der Phtalylbromessigsäure<sup>2)</sup> wiederzufinden, wurde letztere im Vacuum destillirt: es empfiehlt sich, jedesmal nur kleine Mengen der Säure (0.5 g) aus kleinen Retörtchen zu destilliren, weil anderenfalls die schon geringe Ausbeute noch weiter herabgedrückt wird.

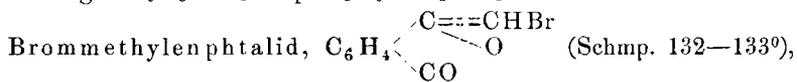
Im Retörtchen bleibt eine kohlige Masse, in der Vorlage resp. im Retortenhalbs findet sich eine geringe Menge einer krystallinischen Materie; selbige liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Alkohol lange, farblose Nadeln, welche bei 130—132° schmelzen; zu einer Analyse reichte die Menge der Substanz nicht aus; allein es ist zweifellos, dass sie die Formel  $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO}_2$  besitzt, da sie vollkommen mit der Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO}_2$  übereinstimmt, welche früher bei der Bromirung von Acetophenoncarbonsäure erhalten und als Brommethylenphtalyl (oder Brommethylenphenylenketon)  $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{CO})_2 : \text{CHBr}$  bezeichnet worden ist. Letztere zeigte das »eigenthümliche Verhalten«, unter Aufnahme von 1 Mol. Brom in ein bei 117.5°—118.5° schmelzendes Dibromür  $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO}_2 \cdot \text{Br}_2$  überzugehen<sup>3)</sup>: die nämliche Eigenschaft wurde nun auch an der durch Destillation der Phtalylbromessigsäure erhaltenen Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO}_2$  beob-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1012.

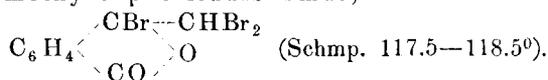
<sup>2)</sup> Ebendasselbst X, 2199.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst XI, 1012.

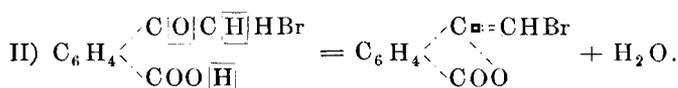
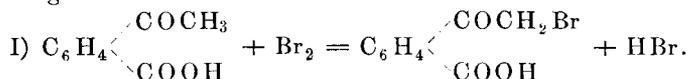
achtet. Es erscheint demnach angezeigt, Namen und Formel der Verbindungen  $C_9H_5BrO_2$  resp.  $C_9H_5BrO_2 \cdot Br_2$  umzuändern in



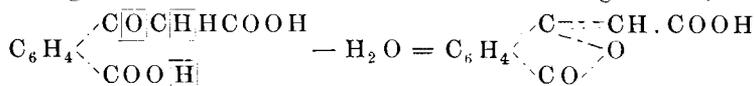
und Brommethylphtaliddibromür,



Die Bildung des Brommethylphtalides findet also analog derjenigen des Methylphtalides durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Phtalylbromessigsäure statt; von der Entstehung des nämlichen Phtalides aus Acetophenoncarbonsäure kann man sich folgende Vorstellung machen:



Die in der Gleichung II angenommene Wasserabspaltung scheint durch den als Lösungsmittel benutzten Eisessig bewirkt zu sein. Die in Folge der Wasserabspaltung eintretende Bindung zwischen den Seitenketten vollzieht sich übrigens beim Uebergang der Benzoylessigcarbonsäure in Phtalylessigsäure in ganz ähnlicher Weise (vorausgesetzt, dass man letztere als Phtalidverbindung auffasst):



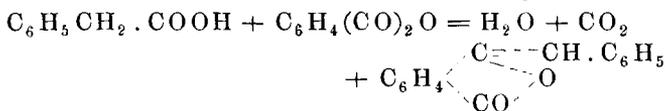
Um diese Umwandlung zu bewirken, braucht man erstere Säure nur in ihrem 15fachen Gewicht Schwefelsäure zu lösen und nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen in Wasser einzugiessen, wobei sofort Phtalylessigsäure in hellgelben, gekrümmten Schuppen ausfällt.

Bei der Einwirkung von Brom auf Acetophenoncarbonsäure in Eisessig scheint durch Wasserentziehung ausser dem Brommethylphtalid auch Methylphtalid gebildet zu werden: selbiges wird durch Aufnahme von Brom in Methylphtaliddibromür, und dies beim Kochen mit Wasser in Methylphtalidoxyd übergehen, welches, wie oben angegeben, in der That beobachtet worden ist.

Ueber einige Versuche, durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (z. B. der Schwefelsäure) aus Acetophenoncarbonsäure zum Methylphtalid oder -phtalyl zu gelangen, soll später berichtet werden.

Die mit der Phtalylessigsäure erhaltenen Resultate liessen es wünschenswerth erscheinen, auch das aus Phtalsäureanhydrid und

Phenylelessigsäure gewonnene Condensationsproduct, das Benzylidenphtalyl,  $C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$ , einer Prüfung zu unterwerfen, um zu sehen, ob es nicht vielmehr nach der Gleichung:

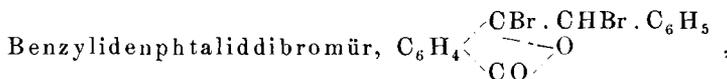


entstanden, d. h. als Benzylidenphtalid aufzufassen sei. Auch in diesem Falle musste das Verhalten gegen Brom entscheiden.

Löst man die Benzylidenverbindung (1 Molekül) in Chloroform und fügt Brom (1 Molekül) mit Chloroform vermischt hinzu, so verschwindet die Bromfärbung nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung; aus der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich glasglänzende, derbe Prismen ab, welche mit kaltem Alkohol abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, folgende Resultate bei der Analyse ergaben:

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_2Br_2$	Gefunden
C	47.12	47.38 pCt.
H	2.62	2.81 »
Br	41.88	42.40 »

Dies Ergebniss zeigt, dass die vermeintliche Phtalylverbindung als Benzylidenphtalid anzusehen ist, und die Bromverbindung kann als



bezeichnet werden.

Das Dibromür schmilzt bei  $146^\circ$  unter Schäumen und Abgabe von Bromwasserstoff und etwas Brom: der darnach verbleibende Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen Krystallmasse.

In Alkohol ist das Dibromür schwer löslich; kocht man es mit diesem Lösungsmittel, so geht es langsam in Lösung, während der Alkohol saure Reaktion (von Bromwasserstoff) annimmt; die resultierende Lösung giebt nach dem Einengen glänzende Krystalle, welche bei  $149^\circ$  (ohne Schäumen) schmelzen und die Zusammensetzung  $C_{17}H_{15}BrO_3$  besitzen.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_3Br$	Gefunden
C	58.79	58.75 pCt.
H	4.32	4.48 »
Br	23.05	23.19 »

Die Verbindung ist demnach offenbar durch Einwirkung des Alkohols nach folgender Gleichung entstanden:



Ueber die Stellung des eingetretenen Oxäthyls müssen weitere Versuche entscheiden.