

Temperaturen scheint dasselbe ohne Einwirkung auf die Basen zu sein, bei höheren Temperaturen entsteht eine harzig schmierige Masse unter Ausscheidung eines widerlichen Geruches. Auch die verschiedenen Fraktionen eines Handelssteinkohlentheerchinolins zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen das Reagens. Alle unter 200° erhaltenen Destillate verhalten sich ähnlich dem reinen Chinolin und Chinaldin, die unter 230° übergehenden Antheile liefern nur eine ganz schwache Reaktion, während die bei 235° abgenommene Menge in intensivster Weise die Erscheinung der Fluorescenz nach vorhergehender Behandlung mit Phosphorpentoxyd zeigt.

Die über 235° siedenden Fraktionen verhalten sich ähnlich den unterhalb dieser Temperatur abdestillirenden.

Dieses verschiedene Verhalten der bei 235° siedenden Chinolinbasen gegen Phosphorpentoxyd bietet ein bequemes Mittel zur raschen Erkennung eines Steinkohlentheerchinolins, es führt uns aber auch zu der berechtigten Annahme, dass neben Chinolin und Chinaldin noch ein dritter Körper in dieser Fraktion der Steinkohlentheerbasen vorhanden sein muss, mit dessen Isolirung wir eben beschäftigt sind.

Wir möchten auch durch diese Mittheilung uns die hierzu nöthige Zeit sichern.

Bern, Perrenoud's Laboratorium.

560. W. Roser: Ueber Phtalylderivate. I. Umwandlung der Ketonsäuren in Lactone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. November.)

Die in dem eben ausgegebenen Heft der Berichte, S. 152, enthaltene Abhandlung von Gabriel: »Ueber die Constitution der Phtalylessigsäure« nöthigt mich zur Veröffentlichung einer Reihe von Beobachtungen, da sich dieselben mit den von Gabriel gemachten berühren; andernfalls würde ich die Veröffentlichung verzögert haben, bis ich meine Untersuchung abschliessen konnte.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in der Absicht unternommen, von der Phtalsäure ausgehend rückwärts zu Naphtalinderivaten zu gelangen unter Anlehnung an die Beobachtungen von Fittig und H. Erdmann (diese Berichte XVI, 43), welche aus Phenylcrotonsäure α -Naphtol erhielten, von Baeyer ¹⁾, welcher aus Triphenyl-

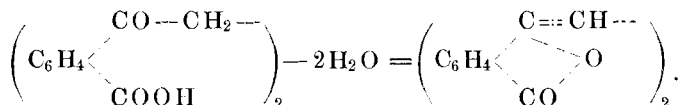
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 54.

methanderivaten zu solchen des Anthracen gelangte, und von v. Pechmann (diese Berichte XV, 88; XVI, 516), welcher verschiedene Versuche gemacht hat eine viergliedrige Seitenkette am Benzol zur Ringschliessung zu benutzen.

Als Ausgangspunkt für einen solchen Versuch erschien mir die aus Aethindiphtalyl nach Gabriel entstehende Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure geeignet, welche ich in Derivate des wenig untersuchten Phenylnaphtalins oder in weitere Condensationsprodukte derselben überzuführen hoffte; die Versuche nach dieser Richtung haben keinen Erfolg gehabt, doch habe ich die Einwirkung wasserentziehender Mittel — Schwefelsäure und Salzsäure — auf jene Säure genauer untersucht und die Untersuchung auf Benzoylessig-*o*-carbonsäure und Acetophenon-*o*-carbonsäure ausgedehnt.

Wie sich herausgestellt hat, verhalten sich die drei Säuren gleich, sie gehen unter Einwirkung der Schwefelsäure in Lactone über.

Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure wurde durch Schütteln in etwa der 15fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nach einigem Stehen in der Kälte schieden sich aus dieser Lösung feine, gelbe Nadeln ab, welche bald die ganze Flüssigkeit dicht erfüllten. Diese ausgedehnten Nadeln sind nichts anderes als zurückgebildetes Aethindiphtalyl, dessen Entstehung man durch folgende Gleichung ausdrücken kann:



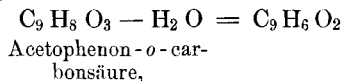
Löst man Benzoylessig-*o*-carbonsäure in concentrirter Schwefelsäure auf und fällt nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man einen flockigen Niederschlag, welcher aus Phtalylessigsäure besteht; diese Beobachtung hat auch Gabriel neuerdings gemacht.

Bei dieser Gelegenheit will ich auch darauf hinweisen, dass ich den von Gabriel angegebenen Schmelzpunkt 243—246 der Phtalylessigsäure nicht beobachtete, die Säure schmilzt nach meinen Beobachtungen über 260° und zersetzt sich unter Gasentwicklung gegen 276°.

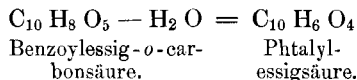
Die Acetophenon-*o*-carbonsäure wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die nach längerem Stehen gelbgefärbte Lösung mit Wasser gefällt. Der amorphe Niederschlag wurde zuerst mit Wasser ausgekocht, dann aus Alkohol und schliesslich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt; es wurden so farblose Blättchen ohne deutliche Krystallform erhalten.

Eine Analyse ergab 72.97 pCt. Kohlenstoff und 4.40 pCt. Wasserstoff, während die Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ verlangt 73.97 pCt. Kohlenstoff und 4.10 pCt. Wasserstoff.

Die Verbindung schmilzt bei 213—215°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich, dagegen leicht in Essigsäure; in kalten Alkalien ist sie nicht löslich. Ihre Entstehung lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

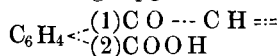


ganz entsprechend der Bildung der Phthalylessigsäure aus Benzoyl-*o*-carbonsäure:

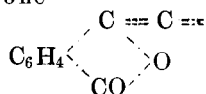


Ich habe die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ für Phthalidmethylen gehalten, jedoch kommt diese Bezeichnung sicher der von Gabriel erhaltenen Verbindung zu, und die vorliegende ist vielleicht durch Polymerisation jener Verbindung entstanden. Die Frage, ob sie identisch ist mit der aus Phthalsäureanhydrid und Malonsäure entstandenen Verbindung¹⁾, lasse ich unentschieden.

Aus diesen Versuchen darf man allgemein schliessen: die Säuren, welche die Atomgruppe



enthalten, gehen unter Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in Lactone



über.

Gerade in der letzten Zeit sind ganz analoge Umwandlungen von Ketonensäuren in Lactone mehrfach beobachtet worden, so bei dem Aethylacetsuccinsäureäther, welcher die Ketolactonsäure (Young, Ann. Chem. Pharm. 216, 45) liefert, bei dem Diacetsuccinsäureäther (Harrow, Ann. Chem. Pharm. 201, 160), bei dem Dibenzoylsuccinsäureäther, bei Diphtalysäure, auch die Umwandlung des Acetessigäthers in Isodehydracetsäure (nach Hantzsch) ist ein verwandter Process, insofern als man anzunehmen gezwungen ist, dass intermediär aus den Ketonensäuren eine ungesättigte Oxysäure entsteht. Dass die Umwandlung der γ -Ketonensäuren unter dem Einfluss von wasserentziehenden Mitteln wahrscheinlich eine allgemeine Reaktion sei, ist übrigens schon von Young (Ann. Chem. Pharm. 216, 45) erwähnt worden.

In der Verwandlung der Benzoyloxy-*o*-carbonsäure in Phthalylessigsäure möchte ich auch einen Beweis sehen dafür, dass der

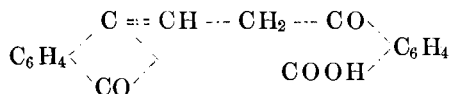
¹⁾ Gabriel, diese Berichte.

Phtalylessigsäure nicht die ursprünglich von Gabriel gewählte Constitutionsformel zukommt, sondern dass sie eine Lactonsäure ist, deren Entstehung in den oben angeführten Beobachtungen zahlreiche Analogien hat.

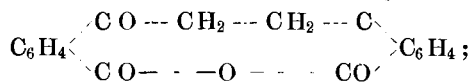
Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure. In zweiter Linie untersuchte ich das Verhalten der Diketonsäure gegen concentrirte Salzsäure; zu dem Zweck wurde dieselbe mit der zehnfachen Menge der letzteren in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt die Röhre ein Magma feiner gelber Nadeln, dieselben wurden herausgespült, mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht; der Rückstand ist Aethindiphtalyl. Aus dem Alkohol krystallisiren feine Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren ganz weiss erhalten wurden; eine Analyse zeigte, dass die neue Verbindung unter Austritt von einem Molekül Wasser aus der Diketonsäure entstanden ist, gefunden 60.37 pCt. Kohlenstoff und 4.17 pCt. Wasserstoff, berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$ 70.13 pCt. Kohlenstoff und 3.89 pCt. Wasserstoff.

Die Verbindung ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, aus der heissen Lösung in letzterem krystallisirt sie in feinen seiden-glänzenden Nadeln, sie schmilzt bei 230—231°.

Um zu entscheiden, ob diese Verbindung ein Zwischenprodukt zur Bildung des Aethindiphtalyl sei, wurde sie nochmals mit Chlorwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr behandelt und lieferte dabei in der That Aethindiphtalyl; hiernach war man veranlasst, ihr die Constitution



zuzuschreiben; dem widerspricht aber die Abwesenheit einer sauren Eigenschaft, Alkalien lösen die Verbindung in der Kälte nicht und es kommt ihr wohl die Constitution eines Säureanhydrids zu



dann wäre sie identisch mit der Verbindung, welche Gabriel durch Erhitzen der Diketonsäure für sich erhielt. Die Gabriel'sche Beschreibung derselben stimmt auch mit den von mir gemachten Beobachtungen überein.

Dass schon in einem anderen Fall die Bildung eines Säureanhydrids unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure beobachtet wäre, ist mir nicht bekannt.