

Die bis jetzt erzielten Resultate laden zu weiteren Versuchen nach zwei Richtungen hin ein: erstens bleibt es noch zu constatiren, ob die Zerlegung der Chloressigsäuren, besonders aber der Trichloressigsäure durch alle tertiären Basen stattfindet, in welchem Falle diese Säure ein sehr geeignetes Reagens auf tertiäre Basen sein würde ¹⁾, ferner ob noch andere Betainester oder Amide in Derivate des Glycolols glatt übergeführt werden können, und zweitens inwiefern die Zerlegbarkeit der gechlorten Säuren durch tertiäre Basen, speciell durch Dimethylanilin, sich verallgemeinern lässt.

Diese Arbeit wurde zum grössten Theil im Laboratorium des Hrn. Prof. Hemilian in Warschau ausgeführt, einige ergänzende Details wurden im Laboratorium des Hrn. Prof. Nencki hinzugefügt.

Bern, den 8. November 1884.

574. S. Gabriel: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetophenon-*o*-carbonsäure.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXVII.]

(Eingegangen am 14. November.)

In meiner letzten Mittheilung ²⁾ habe ich die Absicht ausgesprochen, über einige Versuche zu berichten, welche die Einwirkung wasserentziehender Mittel, z. B. der Schwefelsäure auf Acetophenoncarbonsäure behufs Darstellung von Methylenphtalid oder -phtalyl zum Gegenstand haben. Im folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der bis jetzt erhaltenen Resultate.

Da es sich zeigte, dass beim Auflösen kleiner Mengen von Methylenphtalid in concentrirter Schwefelsäure und baldigen Zusatz von Wasser eine krystallinische Säure mit den Eigenschaften der Acetophenoncarbonsäure sich abschied, während bei Anwendung grösserer Mengen und in den Fällen, in welchen die Erwärmung nicht sorgfältig

¹⁾ Zwar zerlegt sich auch trichloressigsäures Anilin unter Bildung von Chloroform und Kohlensäure, diese Zerlegung findet aber bei bedeutend höherer Temperatur wie die Zerlegung bei Gegenwart von tertiären Basen statt.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2526. In den auf S. 2523 gegebenen Formeln des Methylenphtalyls resp. Methylenphtalids muss es H₄ statt H₆ resp. H₁₁ heissen.

vermieden worden war, Wasserzusatz eine harzige Fällung hervorrief, so wurden direkt mit der Acetophenoncarbonsäure Versuche angestellt.

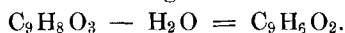
Wird 1 g Acetophenon-*o*-carbonsäure mit 15 g englischer Schwefelsäure übergossen, so erhält man nach und nach eine bernsteingelbe Lösung, aus welcher unmittelbar nach eingetretener Lösung durch Wasserzusatz eine ölige, grösstentheils bald erstarrende Fällung erzielt wird, welche offenbar unveränderte Substanz darstellt. Lässt man die Lösung dagegen 24—48 Stunden stehen und giesst sie dann in Wasser, so bildet sich eine Emulsion, welche sich beim Durchrühren der Flüssigkeit an Glasstab und Wandungen als gelbes, klebriges, nach und nach zu einer bräunlichgelben Masse erstarrendes Harz (A) festsetzt; die nur noch schwach getrübt Flüssigkeit wird bald filtrirt und scheidet beim Stehen (24 Stunden) ein weisses, feines Krystallpulver (B) ab.

Die bräunlichen Massen (A) werden in siedendem Eisessig gelöst und dann 4—5 Volumen siedendes Wasser hinzugefügt; die erkaltende Lösung lässt ein gelbes Krystallpulver fallen, welches mit siedendem Alkohol, worin es schwer löslich, aufgenommen, in beiderseitig zugespitzten, derben, gelblichen Krystallen anschießt, welche bei 215—216.5° schmelzen und in Alkali sowie Ammoniak unlöslich sind.

Der Analyse zufolge:

	Ber. für $C_9H_6O_2$	Gefunden
C	73.97	73.70 pCt.
H	4.11	4.50 »

liegt eine der Formel $C_9H_6O_2$ entsprechende Verbindung vor, welche sich demnach durch Abspaltung der Elemente des Wassers aus einem Molekül Acetophenoncarbonsäure gebildet haben könnte:



Dieser Körper ist zwar isomer, aber nicht identisch mit dem in voriger Mittheilung beschriebenen Methylenphtalid (Schmp. 58—60°) und ist auch nicht identisch mit dem früher beschriebenen, aus Phtalsäureanhydrid und Malonsäureäther erhaltenen Produkt¹⁾, für welches anfänglich analytische Werthe gefunden wurden, die der Formel $C_9H_6O_2$ entsprechen. Die Formel der vorliegenden, bei 215—216.5° schmelzenden Substanz ist vielmehr zu verdoppeln, d. h. $2C_9H_6O_2 = C_{18}H_{12}O_4$ zu schreiben, wie folgender Versuch lehrte, welcher zugleich zeigt, dass mindestens²⁾ ein Carbonyl in dem Molekül vorhanden ist.

Durch etwa dreistündige Digestion der fraglichen Substanz mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol bei 150—160° erhält man eine

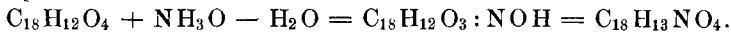
¹⁾ Diese Berichte XVII, 1396.

²⁾ Ebendaselbst XVII, 819.

klare Lösung, welche mit einem Glasstab gerieben ein Krystallmehl abscheidet; letzteres wurde in siedendem Eisessig gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt, worauf derbe, bei 179—180° schmelzende Krystallkörner anschossen, welche bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

	Berechnet	Gefunden.
C	70.36	70.41 pCt.
H	4.24	4.48 »
N	4.56	4.68 »

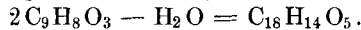
Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Formel $C_{18}H_{13}NO_4$, welche einer, nach folgender Gleichung entstandenen Oximidoverbindung entspricht:



Die Formel $C_{18}H_{12}O_4$ findet eine weitere Bestätigung durch die Untersuchung der als Nebenprodukt auftretenden, mit B bezeichneten Substanz. Letztere, ein schneeweisses Pulver, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, ferner in fixem und flüchtigem Alkali und wird aus letzterer Lösung durch Säurezusatz als weisse Emulsion abgeschieden, welche allmählich zu kugeligen Krystallaggregaten erstarrt. Zur Reinigung wurde sie in stark verdünnter, heisser Essigsäure gelöst, woraus sich nach und nach feine, schneeweisse, lockere Kryställchen abschieden, welche zwischen 132—135° schmolzen, und deren Analyse zu folgenden, der Formel $C_{18}H_{14}O_5$ entsprechenden Werthen führte:

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$	Gefunden
C	69.68	69.68 pCt.
H	4.51	4.82 »

Eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_5$ bildet sich aus der Acetophenoncarbonsäure nach folgender Gleichung:

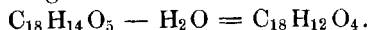


Der neue Körper ist eine Säure, wie seine Löslichkeit in Ammoniak und Alkali anzeigt, und zwar eine einbasische, wie die Analysen des Silbersalzes und des Baryumsalzes erkennen lassen, welche indess, aus Mangel an Material, nur annähernd stimmende Werthe gaben: ersteres Salz, eine flockige, sich zusammenballende Fällung, enthielt 24.97 pCt. Silber (berechnet für $C_{18}H_{13}AgO_5$: 25.90 pCt.), in letzterem wurden 18.75 pCt. Baryum (berechnet für $C_{18}H_{13}BaO_5$: 18.15 pCt. Ba) gefunden, und zwar durch Bestimmung der Menge Baryum, welche bei der Digestion der alkoholisch-wässrigen Lösung einer abgewogenen Quantität der Säure mit überschüssigem Baryumcarbonat in Lösung gegangen war.

Die neue Säure $C_{18}H_{14}O_5 = C_{17}H_{13}O_3 \cdot COOH$, sie sei Biacetophenoncarbonsäure genannt, weil sie aus 2 Molekülen Acetophenoncarbonsäure entsteht, ist offenbar ein Zwischenprodukt bei

der Bildung der erstgenannten Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$; wenn man die Säure nämlich einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so schäumt sie auf, und es hinterbleibt eine Masse, welche nunmehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol und unlöslich in Alkali ist und aus siedendem Eisessig in kleinen, derben, bei $215-217^{\circ}$ schmelzenden Kryställchen anschießt, welche denjenigen der Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ völlig gleichen.

Diese Umwandlung findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:



Indem ich diese vorläufigen Mittheilungen publicire und mir die weitere Ausarbeitung des Gegenstandes vorbehalte, möchte ich zugleich bemerken, dass sich aus der Eisessigmutterlauge der rohen Phtalylessigsäure eine schwefelgelbe, sehr schön krystallisirende, in Kali mit tief rothgelber Farbe lösliche Substanz isoliren lässt, über deren Formel (gefunden $C = 76.48 - 76.76$, $H = 3.17 - 3.32$) und Derivate weitere Versuche Aufklärung geben sollen.

Ueber die Einwirkungsproducte des Ammoniak auf Acetophenoncarbonsäure, Benzoylessigcarbonsäure und Benzylidenphthalid gedенke ich gleichfalls bald zu berichten.

575. Rob. Henriques: Ueber eine neue Darstellungsweise secundärer Amidoazokörper.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die Einwirkung primärer Amine auf die aromatischen Nitrosamine ist bisher nur sehr wenig bekannt. Witt¹⁾ erhitzte Nitrosodiphenylamin mit Anilin auf höhere Temperatur und erhielt dabei neben überwiegend auftretenden schwarzen Schmierem Amidoazo-, Diazoamidobenzol, Diphenylamin und einen complicirt zusammengesetzten rothen Körper. Von anderen Nitrosaminen, so von denen des Mono- und Dinitrodiphenylamins, giebt er einfach an, dass Anilin aus ihnen die Nitrosogruppe abspalte.

Bei einer Untersuchung von vorwiegend technischem Interesse kam ich nun dazu, das Nitrosamin des bisher unbeschriebenen Monoäthyl- β -Naphtylamins in Eisessiglösung mit Anilin zu behandeln, und fand, dass hier die Reaktion vollkommen anders verläuft.

Aethyl- β -Naphtylamin lässt sich aus β -Naphtylamin nach den bekannten Methoden leicht in Form eines dicken, in der Nähe der Quecksilberthermometergrenze unzersetzt siedenden Oeles erhalten, das in der Kältemischung nicht erstarrt. Charakteristisch ist sein

¹⁾ Diese Berichte X, 1309.