

594. W. Roser: Ueber Phtalylderivate. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

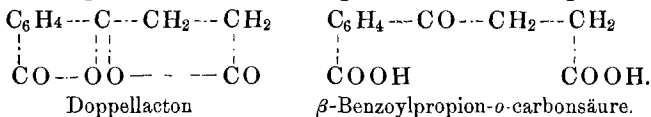
Gelegentlich der Darstellung des Aethindiphtalyls aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure nach Gabriel beobachtete ich, dass jenes nicht das einzige Reaktionsprodukt ist, jedoch in grösster Menge entsteht.

Gabriel erhitzte 3 Theile Phtalsäureanhydrid, 3 Theile Bernsteinsäure und 1 Theil Natriumacetat gelinde; bei Einhaltung der gleichen Mengenverhältnisse erwärmte ich die sorgfältig gemischte Masse im Oelbade auf 240—250° während einer Stunde; bei 200° tritt noch keine Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit Wasser ausgekocht, welches eine beim Erkalten krystallisierende Verbindung $C_{11}H_8O_4$, welche ich als Doppellacton bezeichne, aufnimmt. Sodann wurde zur Entfernung einer geringen Menge eines braunen Nebenprodukts mit Alkohol ausgekocht, bis derselbe nur noch hellgelb gefärbt blieb. Der gelbe, in Alkohol beinahe unlösliche krystallinische Rückstand wurde sodann in kochendem Nitrobenzol aufgelöst; aus diesem krystallisiren zuerst die gelben Nadeln des von Gabriel beschriebenen Aethindiphtalyl, welchem sich bei weiterem Erkalten rothe Nadeln beimischen. Um diese zu trennen, wurde noch warm filtrirt und solche fractionirte Krystallisation zur vollständigen Abscheidung des Aethindiphtalyls einigemal wiederholt. Die später krystallisirenden Parteien wurden mit den im Nitrobenzol gelöst bleibenden vereinigt, sie bestehen noch mindestens aus dem Gemenge zweier neuer Verbindungen. Eine Trennung derselben durch Krystallisation aus Nitrobenzol oder Eisessig wurde vergebens versucht, da immer rothe und gelbe Nadeln gemischt krystallisirten.

Im Anilin fand sich ein Lösungsmittel, welches eine Reindarstellung der rothen Verbindung leicht gelingen lässt, in der Siedehitze löst es das Gemenge auf und beim Erkalten scheiden sich die rothen Nadeln des Isoäthindiphtalyls $C_{13}H_{10}O_4$ aus, während, die gelben Produkte in Anilinverbindungen übergeführt, in Lösung bleiben; die letzteren wurden noch nicht näher untersucht.

Ich gehe nun zur Beschreibung der als Doppellacton und Isoäthindiphtalyl erwähnten Verbindungen und ihrer Derivate über.

Das Doppellacton $C_{11}H_8O_4$ kann in eine zweibasische Ketonensäure $C_{11}H_{10}O_5$ übergeführt werden; die Constitution der beiden Verbindungen wird durch die folgenden Formeln ausgedrückt.



Das Doppellacton $C_{11}H_8O_4$ besteht, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, aus feinen glänzenden Nadeln, welche bei 120^0 schmelzen und sich gegen 240^0 zersetzen. Aus den Analysen folgt die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4$.

	Berechnet	Gefunden	
C	64.70	64.26	64.43 pCt.
H	3.92	4.07	4.04 »

In kaltem Wasser ist die Verbindung wenig löslich, sehr leicht in heissem Alkohol; sie schmeckt nicht sauer und ihre Lösung röthet blaues Lakmuspapier nicht.

Kocht man die Verbindung mit Wasser, mit Carbonaten oder Alkalien, so entsteht eine zweibasische Säure $C_{11}H_{10}O_5$ respective deren Salze. Die durch Kochen des Doppellactons mit Wasser erhaltene Lösung hinterlässt beim Eindunsten einen Syrup, welcher nur langsam warzenförmige Krystallaggregate absetzt, Reiben mit einem Glasstab lässt den Syrup porcellanartig erstarren; in Wasser ist der Syrup leicht löslich; nimmt man ihn in Aether auf und setzt Petroleumäther zu, bis bleibende Trübung eintritt, so scheiden sich an den Gefässwänden kleine glänzende sechsseitige Prismen mit schiefer Endfläche aus, welche bei 137^0 schmelzen. Die Analyse derselben erweist die Formel $C_{11}H_{10}O_5$.

	Berechnet	Gefunden	
C	59.45	59.23	pCt.
H	4.54	4.37	»

In Wasser und Alkohol ist diese als β -Benzoylpropion-*o*-carbonsäure zu bezeichnende Säure leicht löslich.

Erwärmt man die noch syrupförmige Säure längere Zeit auf dem Wasserbad und setzt dann Wasser zu, so scheidet sich eine krystallinische Verbindung ab, welche sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser durch Krystallform und Schmelzpunkt (120^0) als das Doppellacton zu erkennen giebt. Die zweibasische Ketonsäure verwandelt sich demnach leicht wieder in das Doppellacton.

Das Doppellacton löst sich in Ammoniak farblos auf, erwärmt man aber, so färbt sich die Lösung schön violett; kocht man längere Zeit, so ändert sich die Farbe in Roth. Säuren fällen aus der Lösung eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, welche Stickstoff enthält und vermuthlich der Phtalimidyllessigsäure entspricht. Aus der sauren Lösung wird durch Aether β -Benzoylpropion-*o*-carbonsäure ausgezogen.

Das Calciumsalz der β -Benzoylpropion-*o*-carbonsäure durch längeres Kochen des Doppelacetons mit Calciumcarbonat erhalten, scheidet sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung aus, wird beim Erkalten derselben aber wieder gelöst; durch Alkohol gefällt ist es ein weisses glanzloses Pulver.

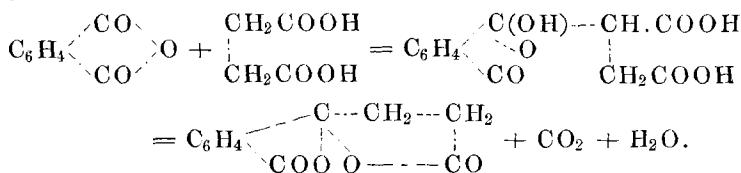
Die Analyse der lufttrocknen Verbindung ergab 14.34 pCt. Calcium, die Formel $C_{11}O_5H_8Ca$ verlangt 15.38 pCt. Calcium.

Das Baryumsalz der Säure auf gleiche Weise dargestellt, ist in Wasser schwer löslich. Es krystallisirt in kleinen glänzenden Krystallen. Die Analyse ergab 38.36 pCt. Baryum, für die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_5Ba$ berechnet man 38.37 pC. Baryum.

Durch Umsetzung des Calciumsalzes mit Silbernitrat wird das Silbersalz als ein in Wasser unlösliches, auch beim Erwärmen beständiges, weisses Pulver erhalten. Die Analyse beweist die Zusammensetzung $C_{11}O_5H_8Ag_2$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	49.14	49.51 pCt.

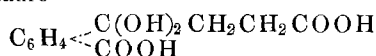
Die Entstehung der neutralen Verbindung, des Doppellactons, aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure muss durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Es findet zuerst einfache Addition der beiden Moleküle statt, dann Lactonbildung unter Austritt von Wasser, und schliesslich Kohlensäureabspaltung. Die erste und zweite Reaktionsphase entspricht ganz der von Jays¹⁾ beobachteten Bildung der Phenylparaconsäure aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure, während diese aber dann Phenylcrotonsäure liefert, entsteht in jenem Fall das Doppellacton, indem sich das Carboxyl abspaltet.

Lactone, welche zweimal den Lactonring enthalten, sind schon mehrfach bekannt, so das Nonodilacton aus Diäthylmalonsäure (Hjelt), das Pulvinsäureanhydrid (Spiegel) und das Dilacton aus der Dibenzoylbernsteinsäure (Baeyer und Perkin); das vorliegende Doppellacton weicht von jenen ab und seine Eigenthümlichkeit beruht darin, dass die beiden alkoholischen Hydroxyle in der dem Doppellacton zu Grunde liegenden Säure an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

Nicht unberechtigt scheint mir die Annahme, dass in der wässrigen Lösung und dem Syrup der β -Benzoylpropion-*o*-carbon-säure die Dioxysäure



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 94.

vorhanden ist, nur dann ist wenigstens die Rückbildung des Doppellactons leicht verständlich.

Die Reduktion des Doppellactons resp. der β -Benzoylpropion-*o*-carbonsäure führt zu der Phtalid- β -propionsäure und der γ -Phenylbutter-*o*-carbonsäure; über die letztere behalte ich mir spätere Mittheilung vor.

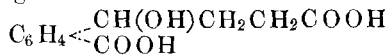
Die Phtalid- β -propionsäure entsteht, wenn das Doppellacton in Alkali gelöst in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt wird; Salzsäure fällt aus der Lösung ein bald erstarrendes Oel. Aus Wasser erhält man beim Umkrystallisiren dünne, perlmutterglänzende Blätter, welche bei 121° schmelzen. Die Analyse erwies die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	64.07	64.09 pCt.
H	4.85	5.02 »

In heissem Wasser ist die Phtalid- β -propionsäure leicht löslich, aus concentrirter Lösung scheidet sie sich geschmolzen aus; in Alkohol und Aether ist sie auch leicht löslich. Mit den Carbonaten der Erdalkalien gekocht, liefert sie nach der Formel $C_{11}O_4H_9M$ zusammengesetzte Salze.

Die durch andauerndes Kochen der Säure mit Calcium und Baryumcarbonat dargestellten Calcium- und Baryumsalze der Phtalid- β -propionsäure sind sehr leicht löslich in Wasser und nicht krystallisirbar. Durch Umsetzung derselben mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz $C_{11}O_4H_9Ag$ (gefunden 34.61 pCt. Ag, berechnet 34.50 pCt. Ag), welches auch in kaltem Wasser ziemlich löslich ist.

Zur Darstellung eines Salzes der zweibasischen Säure

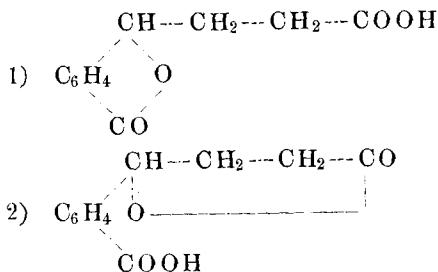


wurde die Phtalid- β -propionsäure mit einem Ueberschuss an Barythydrat längere Zeit gekocht und der letztere durch Kohlensäure in der Wärme gefällt. Beim Eindampfen der Lösung wurde dieselbe wieder alkalisch, was sich nach erneuter Sättigung mit Kohlensäure wiederholte. Dies veranlasste mich, die Lösung der Phtalidpropionsäure nach dem Kochen mit überschüssigem Barythydrat in der Kälte mit Kohlensäure zu sättigen, die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zu verdunsten und den Rückstand mit Wasser aufzunehmen. Die so von überschüssigem Barythydrat befreite Lösung gab mit Silbernitrat einen Niederschlag des schwer löslichen Silbersalzes $C_{11}O_5H_{10}Ag_2$ (gefunden 49.04 pCt. Ag, berechnet 49.31 pCt. Ag).

Nach dem eben Mitgetheilten zeigt sich bei dem Baryumsalz der zweibasischen Oxysäure dieselbe Unbeständigkeit, auf welche ich schon bei den Alkalisalzen der Diaterebinsäure und Dia-

terebilensäure¹⁾ aufmerksam gemacht habe. Die Salze spalten das Hydrat der Base ab, wie die Oxysäuren Wasser unter Schliessung des Lactonrings; oder soll man eine primäre Dissociation der Salze in freie Säure und Base annehmen?

Was die Constitution der Phtalid- β -propionsäure anbetrifft, so wird dieselbe durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt, je nachdem das eine oder andere Carboxyl mit dem Hydroxyl den Lactonring schliesst:



Der zweiten Formel würde die gewählte Benennung nicht entsprechen, eine Entscheidung zwischen dieser oder jener Constitution ist noch nicht möglich, jedoch halte ich die erstere für wahrscheinlicher.

Das Isoäthindiphtalyl, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$, dessen Reindarstellung aus dem beim Erhitzen der Bernsteinsäure mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat entstehenden Produkt schon oben beschrieben wurde, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in kochendem Nitrobenzol und Anilin, weniger leicht in Eisessig. Aus den Lösungsmitteln krystallisirt die Verbindung in schönen rothen Nadeln mit grünem Flächenglanz, welche bei 280° noch nicht schmelzen. Aus der Elementaranalyse ergibt sich die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$.

	Berechnet	Gefunden	
C	74.48	73.89	74.44 pCt.
H	3.48	3.58	3.68 »

Das Isoäthindiphtalyl hat schwach saure Eigenschaften, mit Alkali gekocht geht es schwer in Lösung unter Violettfärbung und beim Erkalten scheiden sich dunkelviolette Salze aus, welche jedoch schon durch Wasser wieder zersetzt werden. Auch alkoholische Kalilösungen führt bei andauerndem Kochen nur zur Bildung dieses nicht rein zu erhaltenden Salzes. Säuren scheiden aus dem Salz die ursprüngliche Verbindung in rothen Flocken ab, welche auf einem Filter gesammelt allmählig wieder in kleine glänzende Nadeln übergehen.

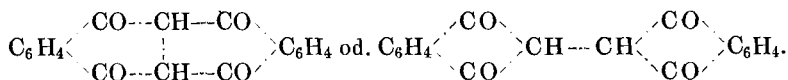
Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid wirken nicht auf das Isoäthindiphtalyl ein. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung

¹⁾ Diese Berichte XV, 297.

mit schön rother Färbung. Rauchende Salpetersäure löst die Verbindung beim Erwärmen und Wasser fällt ein hellgelbes flockiges Produkt, welches beim Umkrystallisiren aus Essigsäure das Isoäthindiphtalyl zurückgeliefert.

Phenylhydrazin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung ist ohne Einwirkung auf Isoäthindiphtalyl.

Die schwach sauren Eigenschaften schliessen das Vorhandensein eines Carboxyls im Isoäthindiphtalyl aus, auch ein Hydroxyl dürfte nicht vorhanden sein, da keine Acetylverbindung zu erhalten ist; für die Erklärung des Vermögens, Salze zu bilden, bleibt noch die Annahme eines Methins oder Methylens neben Carboxylen, wie im Acetessig- oder Malonsäureäther und ihren Derivaten. In Anbetracht der Entstehungsweise ist eine der folgenden Constitutionsformeln nicht unwahrscheinlich



Nach diesen erscheint die Verbindung als ein complicirtes Keton, es gelang mir jedoch nicht, dasselbe in eine Hydrazinverbindung überzuführen.

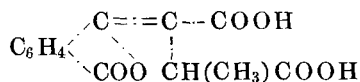
Die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf das Isoäthindiphtalyl führt zu gut charakterisirten Verbindungen, deren Untersuchung mir jedoch noch nicht möglich war, weil das Isoäthindiphtalyl nur in sehr geringer Menge, ungefähr ein Procent des angewandten Phtalsäureanhydrids, entsteht.

595. W. Roser: Ueber Phtalylderivate. III.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

Folgende Erwägungen veranlassten mich die Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Pyroweinsäure zu untersuchen. Ich erwartete dabei die Bildung einer Säure



(das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Doppellacton war mir noch nicht bekannt), welche dann vielleicht eine Umwandlung in ein Naphtalinderivat, der α -Naphtolbildung aus Isophenylcrotonsäure