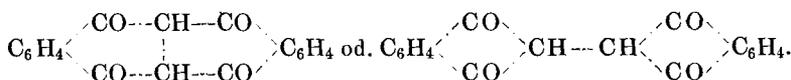


mit schön rother Färbung. Rauchende Salpetersäure löst die Verbindung beim Erwärmen und Wasser fällt ein hellgelbes flockiges Produkt, welches beim Umkrystallisiren aus Essigsäure das Isoäthindiphtalyl zurückgeliefert.

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.

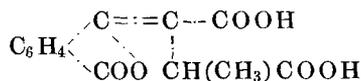
Die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf das Isoäthindiphtalyl führt zu gut charakterisirten Verbindungen, deren Untersuchung mir jedoch noch nicht möglich war, weil das Isoäthindiphtalyl nur in sehr geringer Menge, ungefähr ein Procent des angewandten Phtalsäureanhydrids, entsteht.

### 595. W. Roser: Ueber Phtalylderivate. III.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

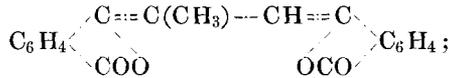
Folgende Erwägungen veranlassten mich die Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Pyroweinsäure zu untersuchen. Ich erwartete dabei die Bildung einer Säure



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

entsprechend, zuliess. Dabei wurde angenommen, dass nur ein Molekül Phtalsäureanhydrid in die Pyroweinsäure eingreife, weil nur eine Methylengruppe in derselben vorhanden ist.

Erhitzt man Phtalsäureanhydrid (3 Th.) mit Pyroweinsäure (3 Th.) und Natriumacetat (1 Th.) auf 240—250°, so entsteht als Hauptreaktionsprodukt eine dem Aethindiphtalyl entsprechende Verbindung



diese ist in heissem Alkohol löslich und wird passend aus einem Gemisch von Alkohol und Nitrobenzol umkrystallisirt; man erhält sie in Form feiner, gelber Nadeln, welche bei 280° noch nicht schmelzen.

Aus der Analyse folgt die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	75.03 pCt.
H	3.08	3.77 »

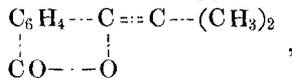
Als dies Diphtalylpropin in grösserer Menge dargestellt werden sollte, stieg die Temperatur im Oelbad aus Versehen bis auf 290° und aus der Reaktionsmasse nahm, nach dem Auskochen mit Wasser, Alkohol eine ziemliche Menge einer leicht löslichen Verbindung auf, welche beim Abdunsten desselben in feinen, weissen Nadeln krystallisirt; aus der dickflüssigen, dunkel gefärbten Mutterlauge konnte noch mehr derselben Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden.

Die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

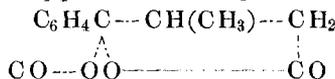
	Berechnet	Gefunden
C	75.80	75.78 pCt.
H	5.74	5.72 »

Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol; sie schmilzt bei 96° und ist wenig mit Wasserdämpfen flüchtig.

Es liegt hier das Phtalylisopropyliden,



vor, welches schon Gabriel <sup>1)</sup> aus Phtalsäureanhydrid und Isobuttersäureanhydrid erhalten hat; es ist sehr wahrscheinlich aus einer dem oben beschriebenen Doppellacton entsprechenden Verbindung



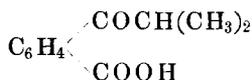
durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden; über diese Verbindung hoffe ich später nähere Mittheilung machen zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1678.

Das Phtalylisopropyliden geht beim Kochen mit Kalilauge, der etwas Alkohol zugesetzt wurde, leicht in Lösung unter Bildung einer Säure. Beim Concentriren der alkalischen Lösung scheidet sich ein Oel ab, welches beim Erkalten schnell krystallinisch erstarrt; es besteht aus dem Kalisalz der neuen Säure. Durch Salzsäure zersetzt, liefert es ein Oel, welches bald fest wird; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man zu Blättern vereinigte Nadeln, welche bei 120 bis 121° schmelzen. Die Analyse erweist die Zusammensetzung  $C_{11}H_{12}O_3$ :

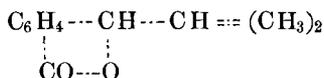
	Berechnet	Gefunden
C	68.74	68.43 pCt.
H	6.25	6.22 »

Die Säure besitzt die Constitution



und ist als Benzoylisopropyl-*o*-carbonsäure zu bezeichnen.

Durch Reduktion der Benzoylisopropyl-*o*-carbonsäure in alkalischer Lösung mit Natriumanalysen erhält man eine flüssige in Wasser wenig lösliche Verbindung, welche als Phtalidiisopropyl



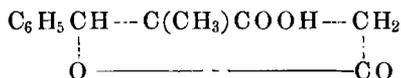
anzusprechen ist. Dieses ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und man wird nicht fehlgehen, wenn man dieselbe Eigenschaft auch bei seinem Homologen, dem Phtalid, voraussetzt.

Aus der beobachteten Bildung des Phtalylisopropyliden lassen sich nun einige interessante Schlüsse ziehen; es folgt daraus, dass die Voraussetzung, das Phtalyl werde in die Methylengruppe der Brenzweinsäure eingreifen, gar nicht richtig ist, denn in diesem Fall hätte man nicht Phtalylisopropyliden, sondern ein isomeres Phtalylpropyliden erhalten müssen



In der That liegt, nachdem wir aus Fittig's Untersuchungen wissen, dass bei der Perkin'schen Reaction immer eine einfache Addition der zu condensirenden Moleküle stattfindet, — die von Gabriel entdeckten Condensationen mit Phtalsäureanhydrid sind ein der Perkin'schen Reaction ganz analoger Vorgang — auch gar kein Grund vor für die oben gemachte Annahme, im Gegentheil musste wahrscheinlich das Methin der Pyroweinsäure bei der Vereinigung der beiden Moleküle betheilig't sein, weil die einzelstehenden Wasserstoffatome allgemein reaktionsfähiger erscheinen.

Die gleichen Erwägungen auf die Condensation zwischen Benzaldehyd und Pyroweinsäure angewandt, führen dann zu der Frage, ob der von Penfield<sup>1)</sup> erhaltenen Phenylhomoparacoonsäure nicht die Constitution



zukommt, deren Möglichkeit gar nicht discutirt wird; der aus dieser entstehende Kohlenwasserstoff müsste dann allerdings wohl identisch sein mit dem  $\beta$ -Butenylbenzol, welches auch aus Benzaldehyd und Isobuttersäure entsteht und aus der beobachteten Siedepunktsdifferenz der auf den beiden Wegen erhaltenen Kohlenwasserstoffe könnte man vielleicht die Berechtigung der von Penfield gewählten Formel herleiten.

#### 596. Victor Meyer und Otto Stadler: Zur Kenntniss der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 27. November.)

Es ist eine vielen Chemikern wohlbekannte Erscheinung — wie wir glauben, wurde sie zuerst von Hrn. Prof. A. W. Hofmann in seinen Vorlesungen demonstrirt —, dass käufliches Dinitrobenzol, in Alkohol gelöst und mit einem Tropfen Kalilösung versetzt, die Farbe einer verdünnten Fuchsinlösung annimmt. Wir haben jüngst die Ursache dieser, bis jetzt unerklärten Erscheinung aufgefunden und erlauben uns, über die bezüglichen Versuche im Folgenden kurz zu berichten.

#### Ueber einige Farbenreaktionen von Benzol- und Thiophenderivaten.

Die kürzlich von uns beschriebenen Nitroderivate des Thiophens schienen uns besonders darum Interesse zu verdienen, weil sie die Aussicht auf Gewinnung von anilinartigen Körpern der Thiophenreihe eröffneten. Auffallender Weise bietet die Reduction Schwierigkeiten. Obwohl wir die verschiedensten Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Eisenvitriol und Ammoniak, Schwefel-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 119.