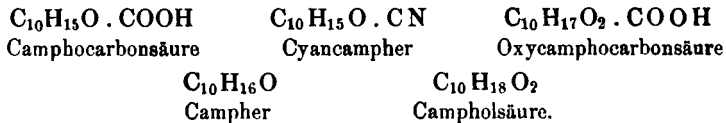


Der aus Natriumcampher gewonnene Cyancampher Haller's ¹⁾ ist als das Nitril der Camphocarbonsäure aufzufassen und die aus jenem durch Einwirkung von Kalilauge entstehende Oxycamphocarbonsäure scheint zu der Camphocarbonsäure in derselben Beziehung zu stehen wie die Campholsäure zu Campher:

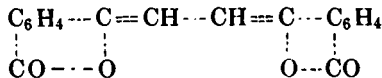


607. W. Roser: Ueber Phtalylderivate. V. ²⁾

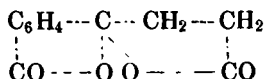
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

In diesen Berichten theilte ich früher mit, dass bei der Condensation der Bernsteinsäure mit Phtalsäureanhydrid ausser dem von Gabriel untersuchten Aethindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4$



eine Verbindung $C_{11}H_8O_4$, das Doppellacton der β -Benzoylpropion-*o*-carbonylsäure



sodann das Isoäthindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4$ und eine vierte Verbindung entsteht, welche bei der Trennung der genannten Verbindungen, durch Krystallisation aus Anilin, in Form einer Anilinverbindung — ich bezeichne sie als Diphtalsuccinanilid — erhalten wird. In dem Nachstehenden stelle ich die im Verlaufe der Untersuchung jener Verbindungen noch gemachten Beobachtungen zusammen.

1. Derivate des Aethindiphtalyls.

In Alkalien löst sich das Aethindiphtalyl beim Kochen leicht auf, wenn man etwas Alkohol zusetzt; die durch Salzsäure ausgefallte

¹⁾ Haller, Jahresbericht 1878, 644.

²⁾ Frühere Mittheilungen vergl. diese Berichte XVII, 2619, 2623, 2770, 2775; diese Berichte XVIII, 802.

Aethylenbenzoylbenzoësäure wurde durch Behandlung mit Chloroform von einem rothgelben Farbstoff befreit und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, sie ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 172° (nach Gabriel bei 165—166°).

Unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure geht die Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure (C₆H₄(COOH)---CO---CH₂---)₂ in Aethindiphtalyl C₁₈H₁₀O₄ und ein Anhydrid C₁₈H₁₂O₅ über, welches von Gabriel auch durch directes Erhitzen jener Säure erhalten wurde; bei weiterer Einwirkung von Salzsäure geht auch diese Verbindung unter Abspaltung von Wasser in Aethindiphtalyl über. Durch weniger lange dauernde Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure erwartete ich jenes α -Anhydrid in grösserer Menge erhalten zu können, der Versuch lehrte eine isomere Verbindung kennen, welche ich als β -Anhydrid bezeichne.

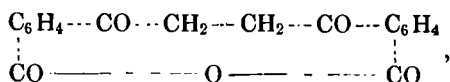
Das β -Anhydrid C₁₈H₁₂O₅ der Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure wird leicht erhalten, wenn man jene Säure mit etwa der 10 fachen Menge Salzsäure im geschlossenen Rohr eine Stunde im Wasserbad erhitzt. Alkohol nimmt aus dem Reactionsproduct beim Kochen unter Zurücklassung von wenig Aethindiphtalyl die neue Verbindung auf, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C₁₈H₁₂O₅.

Ber. für C ₁₈ H ₁₂ O ₅		Gefunden
C	70.13	69.53 pCt.
H	3.89	3.97 »

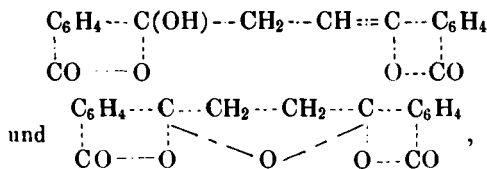
Das in Wasser unlösliche β -Anhydrid krystallisirt aus Alkohol, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, in schönen bei 200 bis 202° schmelzenden Prismen. In kaltem Alkali ist es unlöslich, beim Kochen wird es von demselben, wie das α -Anhydrid, in Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure verwandelt.

Die Entstehung des β -Anhydrids neben dem α -Anhydrid beobachtete ich auch beim Erhitzen der Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure für sich.

Die Constitution des α -Anhydrids glaubte schon Gabriel durch die folgende Formel ausdrücken zu sollen:



welche dessen Entstehung aus der Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure verstehen lässt; um die Umwandlung jenes Anhydrids in Aethindiphtalyl zu erklären, müsste man jedoch dann eine intermediäre Rückbildung jener Säure annehmen. Für das α - und β -Anhydrid können auch folgende Formeln in Frage kommen:

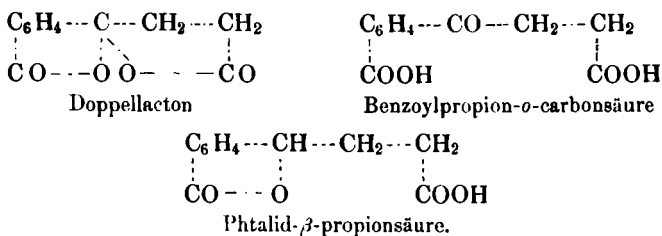


welche eine directe Umwandlung jener Verbindungen in Aethindiphtalyl verständlich erscheinen lassen, Beobachtungen, welche die Berechtigung der einen oder anderen erweisen könnten, habe ich jedoch nicht gemacht.

Leitet man in die alkoholische Lösung der Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure unter Erwärmen Chlorwasserstoff ein, so scheiden sich Nadeln des Aethindiphtalyls aus. Der durch Wasser als dicke Flüssigkeit ausgeschiedene Aether jener Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braugelber Farbe, diese geht bald in Grün über und nach einiger Zeit findet eine reichliche Ausscheidung von Aethindiphtalyl statt. Unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure geht daher der Aether wie die Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure selbst in Aethindiphtalyl über.

2. Derivate des Doppellactons der β -Benzoylpropion-*o*-carbonsäure.

Früher berichtete ich über die Umwandlung dieses Doppellactons in die β -Benzoylpropion-*o*-carbonsäure und die Reduction dieser Säure zu Phtalid- β -propionsäure.



Ich habe nun noch das Verhalten des Doppellactons beim Erhitzen für sich, die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor und die Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe untersucht.

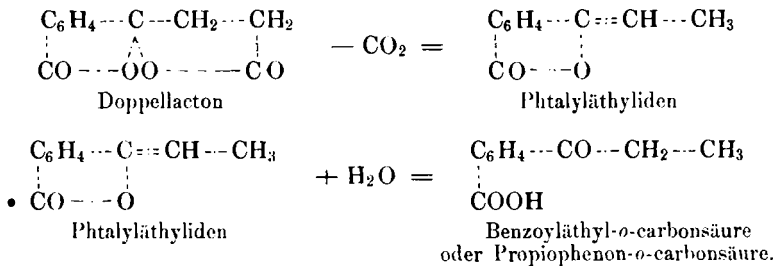
Verhalten des Doppellactons beim Erhitzen.

Das Doppellacton schmilzt bei 120° und zersetzt sich gegen 260° unter Abspaltung von Kohlensäure; um diese zu Ende zu führen wurde das Doppellacton einige Zeit zum Sieden erhitzt. Das dunkel gefärbte Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf destillirt, es ging ein schwer flüchtiges Oel über, während als Rückstand ein schwarzes,

in Wasser unlösliches Harz zurückblieb. Das in der Vorlage bald fest werdende Oel wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, in diesem ist dasselbe auch beim Kochen wenig löslich, in Alkohol ist es leicht löslich. Die als Phtaläthyliden zu bezeichnende Verbindung krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 67—69° schmelzen.

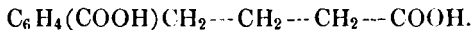
Durch Alkalien wird das Phtalyläthyliden beim Kochen gelöst und nach Zusatz von Salzsäure entzieht Aether dieser Lösung eine syrupförmige Säure, welche nach längerem Stehen krystallisirte. Diese schmolz bei 89—90° und man darf sie wohl als Benzoyläthyl-*o*-carbonsäure betrachten, welche Gabriel schon aus Phtalylpropionsäure erhielt und als Propiophenon-*o*-carbonsäure mit dem Schmelzpunkt 91—92° beschrieb.

Die Bildung des Phtalyläthylidens und der Propiophenon-*o*-carbonsäure aus dem Doppellacton ist nach den folgenden Gleichungen leicht verständlich:



Reduction des Doppellactons durch Jodwasserstoffsäure.

Erhitzt man das Doppellacton mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so findet theilweise Zersetzung desselben unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung eines Kohlenwasserstoffs statt, während in kleiner Menge die γ -Phenylbutter-*o*-carbonsäure entsteht.



Es wurde 1 g des Doppellactons, 0,5 g Phosphor und 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden auf 180—190° erhitzt. Der Inhalt der Röhre, aus zwei Schichten bestehend, wurde zunächst mit Wasserdampf behandelt, um den dem Cymol ähnlich riechenden Kohlenwasserstoff zu entfernen, und dann die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und die ungelöste bleibende γ -Phenylbutter-*o*-carbonsäure abfiltrirt. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser lieferte dieselbe in kleinen, bei 138—139° schmelzenden, glänzenden Blättchen. In kaltem Wasser sind dieselben nur wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol.

Das Baryumsalz dieser Säure wurde durch Neutralisiren derselben mit Barytwasser dargestellt, es konnte nicht krystallisirt erhalten werden, da es in Wasser sehr leicht löslich ist; Alkohol fällt das Salz in Flocken, welche beim Erwärmen der Lösung krystallinisch werden. Die Analyse des Salzes gab die für die Formel $C_{11}H_{10}O_4Ba$ stimmenden Zahlen und beweist, dass die bei $138-139^{\circ}$ schmelzende Säure γ -Phenylbutter-*o*-carbonsäure ist. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_4Ba$	Gefunden
Ba 39.94	39.33 pCt.

Das Silbersalz fällt bei Zusatz von Silbernitrat zur concentrirten Lösung des Baryumsalzes flockig aus, einer Reindarstellung zur Analyse ist jedoch seine grosse Löslichkeit hinderlich.

Einwirkung von Ammoniak in Wasser auf das Doppellacton.

Verdünntes Ammoniak löst das Doppellacton in der Kälte farblos auf, beim Erwärmen aber färbt sich die Lösung violett und beim Kochen wird dieselbe ganz dunkel. Diese Färbung verschwindet beim längeren Stehen der Lösung wieder. Versetzt man die dunkelviolette erkaltete Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so wird die violette Verbindung in nur geringer Menge flockig gefällt und die schwach gelb gefärbte Lösung scheidet beim Erwärmen auf dem Wasserbade lange gelbliche Nadeln ab.

Für die letzteren habe ich den Namen β -Phtalimidylpropionsäure gewählt, ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Analyse zu $C_{11}H_9NO_3$.

Ber. für $C_{11}H_9NO_3$	Gefunden
C 65.02	65.49 pCt.
H 4.42	4.60 »
N 6.89	7.50 »

Die β -Phtalimidylpropionsäure ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich ist sie in heissem Alkohol; aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wird sie in haarfeinen, schwach gelbgefärbten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 225° liegt. Sie ist eine starke Säure, deren Salze jedoch nicht leicht rein zu erhalten sind, weil sie sich in Lösung beim Erwärmen zersetzen unter Bildung eines rothen Farbstoffs, welcher jenen fest anhaftet, daher gaben die Analysen der Salze unbefriedigende Zahlen.

Die Lösung des Calciumsalzes, durch Digeriren der Säure mit Kalkmilch und Ausfällen der überschüssigen Base mit Kohlensäure erhalten, färbt sich beim Concentriren roth und das Salz scheidet sich in einer die Flüssigkeit bedeckenden Haut aus; um anhaftenden Farbstoff möglichst zu entfernen, wurde dasselbe mit Alkohol ausgekocht.

Das lufttrockene Calciumsalz enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, welches beim Erwärmen auf 120° weggeht; die Analyse gab die für die Formel $C_{11}H_8NO_3Ca + \frac{1}{2}H_2O$ stimmenden Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.89	4.10 pCt.
Ca	8.63	8.27 »

Das Baryumsalz, durch Digeriren der Säure mit frischgefälltem Baryumcarbonat gewonnen, ist in Wasser leichter löslich als das Calciumsalz; es scheidet sich in kleinen glänzenden, aber stark gefärbten Krystallen aus, welche statt der für $C_{11}H_8NO_3Ba$ berechneten 25.37 pCt. Baryum 27.33 pCt. enthielten. Das Salz ist lufttrocken wasserfrei.

Das Silbersalz wird beim Versetzen der Lösung des Calciumsalzes mit Silbersalpeter flockig gefällt, es ist am Licht unbeständig und in Wasser ziemlich leicht löslich. Seine Analyse gab 34.04 pCt. Silber, statt der von der Formel $C_{11}H_8NO_3Ag$ verlangten 34.53 pCt.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Doppellacton.

Verdampft man eine Lösung des Doppellactons in starkem, alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung violett und als Rückstand bleibt ein bald erstarrender Syrup von eigenthümlichem Geruch. Das Reactionsprodukt wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht farblos und rein zur Analyse erhalten, welche erwies, dass eine der Phtalimidylpropionsäure isomere Verbindung — sie mag als Phtalimidylpropiolacton bezeichnet werden — vorliegt.

	Ber. f. $C_{11}H_9NO_3$	Gefunden
C	65.02	65.12 pCt.
H	4.43	4.66 »
N	6.89	7.07 »

Das Phtalimidylpropiolacton, $C_{11}H_9NO_3$, ist in kaltem Wasser kaum löslich, leicht in heissem Wasser oder Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, hellen, rautenförmigen Tafeln, welche gegen 205° unter Zersetzung und Rothfärbung schmelzen.

Mit den kohlsauren Salzen der Erdalkalien setzt sich das Phtalimidylpropiolacton nur bei andauerndem Kochen um, in Alkalien ist es dagegen auch in der Kälte leicht löslich, es entsteht eine schmutzigrüne Lösung, welche die Salze einer zweibasischen, sehr leicht löslichen Säure enthält. Dieser kommt nach den Analysen ihrer Salze die Formel $C_{11}H_{11}NO_4$ zu, indessen konnten jene nicht rein gewonnen werden, da ihre Lösungen keine Erwärmung vertragen.

Die Lösung des Baryumsalzes der Säure $C_{11}H_{11}NO_4$, durch Lösen des Phtalimidylpropiolactons in Barytwasser zuerst grünlich, dann schwach roth gefärbt erhalten, färbt sich nach Entfernung der überschüssigen Barythydrats durch Kohlensäure beim Erwärmen stärker roth; durch Alkohol wurde das Baryumsalz flockig gefällt und erhielt bei 110^0 getrocknet 36.25 pCt. Baryum; für $C_{11}H_9NO_4Ba$ berechnen sich 38.37 pCt. Baryum.

Das Calciumsalz, auf gleiche Weise dargestellt, wird durch Alkohol krystallinisch gefällt, es ist in Wasser wie das Baryumsalz sehr leicht löslich. Bei 110^0 getrocknet enthielt das Salz 16.29 pCt. Calcium, für $C_{11}H_9NO_4Ca$ berechnet man 15.44 pCt. Calcium.

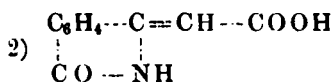
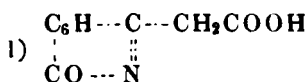
Das Silbersalz wird durch Umsetzung des Calciumsalzes oder Baryumsalzes mit Silbernitrat als ein in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, welcher sich nicht umkrystallisiren lässt, erhalten.

Die Analyse ergab 30.00 pCt. Kohlenstoff; 2.12 pC. Wasserstoff und 48.2 pCt. Silber; die Formel $C_{11}H_9NO_4Ag$ verlangt 30.34 pCt. Kohlenstoff; 2.06 pCt. Wasserstoff und 49.67 pCt. Silber.

Obwohl der Metallgehalt der Salze bedeutend von der Berechnung abweicht, dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dass ihnen eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_4$ zu Grunde liegt.

Kocht man das Phtalimidylpropiolacton mit Salzsäure und dampft sodann auf dem Wasserbade ein, so wird das Doppellacton zurückgebildet; löst man jene Verbindung in Ammoniak und erwärmt mit Salzsäure, so entstehen die charakteristischen Nadeln der β -Phtalimidylpropionsäure mit dem Schmelzpunkt 225^0 .

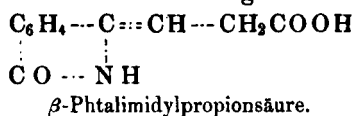
Die grosse Aehnlichkeit der Phtalimidylessigsäure mit der β -Phtalimidylpropionsäure lässt dieselben als Homologe erkennen. Gabriel ¹⁾ hat ein Methylderivat der Phtalimidylessigsäure, die Phtalmethimidylessigsäure, durch Einwirkung von Methylamin auf Phtalylessigsäure erhalten — auffallender Weise entsteht dasselbe nicht unter denselben Versuchsbedingungen wie die Phtalimidylessigsäure — und dadurch nachgewiesen, dass jener Säure nicht die Formel 1), welche ich für die richtige hielt,



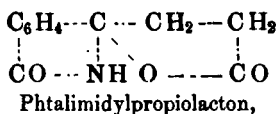
weil mir die Darstellung eben jenes Methylderivates nicht gelang, sondern Formel 2) zukommt; danach ist auch die Constitution der

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2451.

Phtalimidylpropionsäure durch folgende Formel auszudrücken

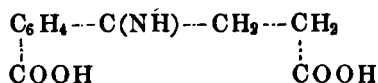


Das Phtalimidylpropiolacton steht dem Doppellacton noch näher als die Phtalimidylpropionsäure; da es sich mit den Carbonaten der Erdalkalien nur schwierig umsetzt, dürfte es kein Carboxyl enthalten, es kann, wie oben erwähnt, in jene Säure übergeführt werden, aber nicht umgekehrt die Phtalimidylpropionsäure in Phtalimidylpropiolacton. Als wahrscheinlichen Ausdruck seiner Constitution glaube ich daher die folgende Formel angeben zu dürfen:

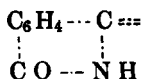


welche seine Bildung aus dem Doppellacton und seine Umwandlung in Phtalimidylpropionsäure verstehen lässt.

Der durch Einwirkung von Alkalien aus dem Phtalimidylpropiolacton entstehenden zweibasischen Säure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_4$, kommt dann vielleicht folgende Constitution zu:



Die beschriebene β -Phtalimidylpropionsäure und das Phtalimidylpropiolacton sind isomer mit der von Gabriel¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylpropionsäure dargestellten, als α -Phtalimidylpropionsäure zu bezeichnenden Verbindung und das in diesen und auch in der Phtalimidylessigsäure enthaltene Radikal Phtalimidyl:



ist auch in dem Phtalimidylbenzyl (nach Gabriel Benzalphtalimidin) und sehr wahrscheinlich in der aus Diphtalylactonsäure mit Ammoniak nach Gräbe und Schmalzigaug²⁾ entstehenden Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_3$ (Phtalimidylphtalyl) enthalten.

3. Diphtalsuccinanilid.

In den Anilinmutterlaugen des Isoäthindiphtalyls ist das Umwandlungsproduct der neben jenem bei der Condensation des Phtal-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1014.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 228, 137.

säureanhydrids mit Bernsteinsäure erhaltenen, leichter löslichen, gelben Nadeln enthalten. Wenn man das Anilin abdestillirt, am besten mit Wasserdampf, so bleibt die neue Verbindung etwas braun gefärbt zurück und wird durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben rein erhalten. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}N_2O_4$.

Ber. f. $C_{30}H_{24}N_2O_4$		Gefunden		
C	75.63	75.63	75.88	75.12 pCt.
H	5.04	4.98	5.18	5.36 »
N	5.88		5.86	»

Um die Entstehung aus Phtalsäure, Bernsteinsäure und Anilin anzudeuten, bezeichne ich die Verbindung als Diphtalsuccinanilid; dasselbe ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin, schwerlöslich auch in heissem Alkohol, aus dem es am besten umkrystallisirt wird. Aus Anilin krystallisirt es in grösseren, schiefprismatischen Krystallen, aus Alkohol wird es als krystallinisches, weisses Pulver erhalten. Die Verbindung schmilzt nach vorheriger Gelbfärbung bei 267° unter Zersetzung. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder Essigsäure färbt sich die Verbindung gelb und erleidet eine Umwandlung, welche auch bei längerem Erhitzen mit Anilin stattfindet.

Von alkoholischem Kali wird die Verbindung schon in der Kälte leicht gelöst, durch Wasser und Kohlensäure wird sie unverändert gefällt, auch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt die Verbindung nicht.

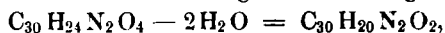
Die Umwandlung, welche das Diphtalsuccinanilid unter dem Einfluss von Säuren erfährt, wurde untersucht und zu dem Zwecke dasselbe mit Eisessig und concentrirter Chlorwasserstoffsäure mehrere Stunden gekocht. Das durch Wasser gefällte Reactionsproduct wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und in schönen, kleinen, gelben Prismen erhalten, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{30}H_{20}N_2O_2$ ergibt; ich bezeichne die Verbindung als Diphtalsuccindehydranilid.

Ber. f. $C_{30}H_{20}N_2O_2$		Gefunden		
C	81.81	81.79	82.33	82.58 pCt.
H	4.54	4.77	4.80	4.82 »
N	6.36		6.51	6.40 »

Das Diphtalsuccindehydranilid ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Essigsäure ist es nur schwer löslich; bei 280° schmilzt es noch nicht. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es unter Bildung einer Säure zersetzt, welche durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt wird. Da sie selbst nicht einheitlich erschienen, nicht um-

krystallisirt werden konnten und auch die Salze keine erfreulichen Eigenschaften zeigten, wurden dieselben nicht weiter untersucht.

Die Beziehung des Diphtalsuccinanilids zum Diphtalsuccindehydranilid ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

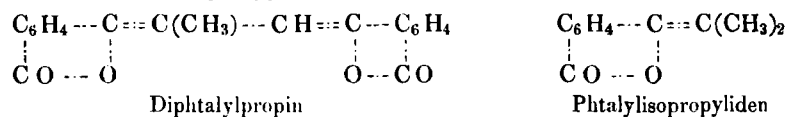


es findet eine Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aus dem ersteren statt. Das Diphtalsuccinanilid, $C_{30}H_{24}N_2O_4$, enthält zwei Anilinreste, die Verbindung, welche mit dem Anilin in Reaction trat, demnach 18 Kohlenstoffatome; am einfachsten erscheint die Annahme, eine Verbindung $C_{18}H_{10}O_4$ vereinige sich mit zwei Molekülen Anilin:

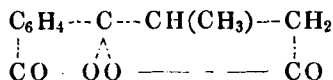


Diese Folgerung gab Veranlassung, das Verhalten des Aethindiphtalyls, welchem jene Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_4$ zukommt, gegen Anilin zu prüfen. Das Aethindiphtalyl lässt sich, wie Gabriel auch angiebt, aus Anilin umkrystallisiren, beim längeren Kochen damit entsteht indessen eine leicht in Anilin lösliche Verbindung, welche durch Säuren ausgeschieden, in nicht krystallisirbaren, in Alkohol leicht löslichen Flocken erhalten wird. Aethindiphtalyl giebt also nicht jenes Diphtalsuccinanilid, ob etwa eine isomere Verbindung $C_{18}H_{10}O_4$ demselben zu Grunde liegt, muss ich unentschieden lassen.

Als aus Phtalsäureanhydrid und Brenzweinsäure¹⁾ entstehende Condensationsprodukte beschrieb ich das Diphtalylpropin und Phtalylisopropyliiden.



und sprach die Vermuthung aus, dass es gelingen werde, die dem Doppellacton homologe Verbindung darzustellen,



welche zu dem Phtalylisopropyliiden in derselben Beziehung stehen würde, wie jenes Doppellacton zu Phtalyläthyliden. Diesbezügliche

¹⁾ Die zu den Condensationsversuchen benutzte Brenzweinsäure gewann ich aus Citraconsäure und glaube, dass sich dieser Weg empfiehlt, wenn es sich darum handelt, schnell grössere Mengen von Brenzweinsäure zu erhalten. Die Citraconsäure wurde in wässriger Lösung mit wenig mehr als der berechneten Menge Natriumamalgam behandelt, dann Salzsäure zugesetzt, um die Brenzweinsäure frei zu machen, eingedampft und der trockene Rückstand mit Aether extrahirt. Die aus diesem zuerst krystallisirenden Partien sind reine Brenzweinsäure.

Versuche waren jedoch vergeblich, es zeigte sich, dass auch, wenn die Reactionstemperatur möglichst niedrig bei 220° gehalten wurde, immer das Phtalylisopropyliden entsteht. Die Vermehrung der Brenzweinsäure gegenüber der Menge des Phtalsäureanhydrids ändert das Ergebniss des Reactionsverlaufs, insofern das Phtalylisopropyliden dann in grösserer Menge entsteht.

Durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Phtalylisopropyliden im geschlossenen Rohr bei 180—200° erhielt ich eine in Wasser wenig lösliche, bei 70° schmelzende Säure; zu einer Untersuchung reichte die Menge derselben nicht, in ihr liegt vermuthlich die Isobutyl-*o*-benzoëssäure vor.

608. Otto Sachs: Ueber die aus Diazophenolen und β -Naphtylamin entstehenden Verbindungen.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

In diesen Berichten¹⁾ theilt Lawson die Resultate einer im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchung über Verbindungen mit, welche durch Einwirkung von Diazobenzolderivaten auf β -Naphtylamin entstehen. Lawson bezeichnet dieselben ihrer Bildung nach als Diazoamidverbindungen und hebt hervor, dass das Verhalten derselben gegen Säuren eine derartige Bezeichnung rechtfertige, während das Verhalten gegen Reductionsmittel die Verbindungen als Amidoazoderivate oder Biderivate des Naphtalins kennzeichne.

Lawson's Versuche erstreckten sich auf die Verbindungen des β -Naphtylamins mit Diazobenzol, *m*-Nitrodiazobenzol, Diazobenzolsulfosäure und Diazonaphtalin; sie bringen indessen die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen noch nicht zum Abschluss.

Auf Veranlassung von Prof. Zincke habe ich die Versuche in der Phenolreihe fortgesetzt, welche Reihe gewählt wurde, weil das Vorhandensein der OH-Gruppe möglicherweise zu reaktionsfähigeren

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 796 u. 2422.