

Mittheilungen.

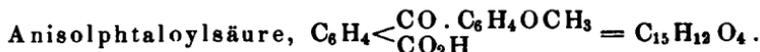
435. C. Nourrisson: Ueber Anisophtaloylsäure.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Darstellung von Ketonsäuren mittelst der Friedel und Crafts'schen Reaction¹⁾, wurde es noch nie mit Erfolg versucht, den Kohlenwasserstoff durch Körper einer anderen Klasse zu ersetzen. Friedel und Crafts sagen selbst, dass ihre Condensationsmethode weder mit Alkoholen noch mit Säuren durchzuführen sei, und zwar wegen der Einwirkung des Hydroxyls auf das Chloraluminium.

Um diese Methode auf eine andere Körperklasse auszudehnen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Graebe, an Stelle des Kohlenwasserstoffes einen Aether, das Anisol, angewandt, welches zwar Sauerstoff aber kein Hydroxyl enthält.

Andere, gleichfalls im Laboratorium des Hrn. Prof. Graebe, mittelst Anisol, Chloroform und Chloraluminium ausgeführte Versuche blieben erfolglos. Unter denselben Umständen gab Phtalylchlorid eine gute, Benzoylchlorid nur eine geringe Ausbeute; Phtalsäureanhydrid lieferte seinerseits auf folgende Weise eine befriedigende Quantität einer neuen Säure.



Um Anisophtaloylsäure darzustellen mischt man 50 g Phtalsäureanhydrid mit 150 g Anisol und setzt 40 g Aluminiumchlorid hinzu; sobald die Heftigkeit der Reaction abgenommen hat, werden noch 30 bis 40 g Aluminiumchlorid eingetragen, und die Mischung auf dem Wasserbade während $\frac{3}{4}$ Stunden erwärmt. Die so erhaltene, dunkelrothe Masse wird in kaltes Wasser gegossen und das Ganze so lange erwärmt, bis das rothe Product in ein gelbes Oel umgewandelt ist. Man lässt abkühlen, dekantirt, zieht den Rückstand mit kohlensaurem Ammonium aus und säuert die so erhaltene Lösung an; es fällt eine wachsartige, gelblich weisse Masse aus, die bei 105° getrocknet und dann mehrmals aus siedendem Toluol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute betrug höchstens 25 g roher Säure.

¹⁾ Comptes rendus 86, S. 1368; 92, S. 833; Bulletin 35, S. 503; Diese Berichte XV, 636 und 639.

Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$	Gefunden	
	I.	II.
C 70.31	69.98	70.32 pCt.
H 4.68	4.67	4.79 >

Ich habe für die Benennung dieser Säure die von F. Meier¹⁾ vorgeschlagene Nomenclatur benutzt. Das Radical $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO$ wird von ihm mit dem Namen Phtaloyl bezeichnet, die Säuren aus Xylolen und Phtalsäureanhydrid sind also Xylolphtaloylsäuren; demnach ist der neue Körper eine Anisolphtaloylsäure.

Es schmilzt dieselbe schon unter siedendem Wasser; langsam getrocknet und im Röhrchen erhitzt dagegen erst bei $142-143^\circ$. Sie ist nicht destillirbar, in Wasser sehr wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Toluol, Chloroform und Essigsäure; gut krystallisirbar aus Toluol, schwieriger aus Alkohol.

Natriumsalz $C_{15}H_{11}O_4Na$, sehr löslich, sogar in Alkohol.

Ammoniumsalz $C_{15}H_{11}O_4(NH_4)$.

Kaliumsalz $C_{15}H_{11}O_4K + C_{15}H_{12}O_4$, äusserst löslich; das neutrale Salz konnte nicht erhalten werden, selbst nicht bei Anwendung der berechneten Menge Kalilauge.

Calciumsalz $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$ und

Baryumsalz $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ba + 4H_2O$, beide bilden weisse, harte Nadeln.

Silbersalz $C_{15}H_{11}O_4Ag$ aus Alkohol als fein krystallinischer Niederschlag erhalten.

Kupfersalz krystallisirt schwer.

Wird die Säure mit Kalihydrat bei $290-300^\circ$ geschmolzen, so spaltet sie sich in Benzoësäure und Paraoxybenzoësäure; letztere schmilzt bei $208-211^\circ$ und zerfällt dabei in Phenol und Kohlensäure. Es ist die Paraoxybenzoësäure aus der vorerst gebildeten Anissäure durch Einwirkung des geschmolzenen Kalihydrates entstanden. Die Anisolphtaloylsäure enthält demnach die Gruppen CO und OCH_3 in der Parastellung, was durch folgende Formel ausgedrückt wird:

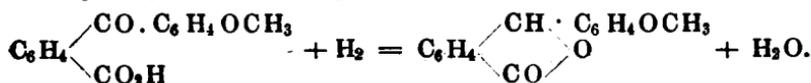


Bromanisolphtaloylsäure $C_{15}H_{11}O_4Br$. Mit Brom und Essigsäure bei 100° in zugeschmolzenem Rohre erhitzt bildet die Anisolphtaloylsäure ein Monobromsubstitutionsproduct. Es zeigt dasselbe einen Schmelzpunkt von $194-196^\circ$, ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Chloroform, Essigsäure und krystallisirt aus letzterer in weissen, kurzen Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte XV, 636.

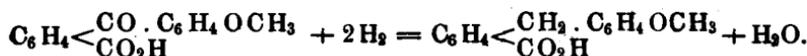
Einwirkung von Reduktionsmitteln.

I. In saurer Lösung (Zink, Alkohol und Salzsäure) wird die Anisophtaloylsäure nach folgender Gleichung reducirt:



Der so erhaltene, den Lactonen analoge Körper, schmilzt bei 116—117°, ist in Wasser unlöslich, sehr löslich in Chloroform, Essigsäure und warmem Alkohol; aus letzterem krystallisirt er in weissen, flachen, glänzenden Nadeln.

II. In alkalischer Lösung (Zinkstaub und Ammoniak) ist die Reduction eine vollständigere:

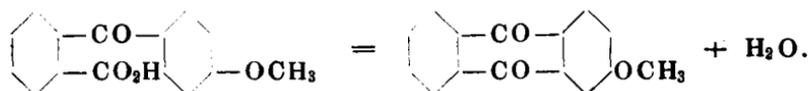


Die auf diese Weise dargestellte Säure schmilzt bei 110—111° ist in Wasser unlöslich, bildet weisse Nadeln, die in Alkohol, Chloroform und Essigsäure löslich sind, in Alkalien sogar in der Kälte.

Natriumsalz, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Na} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus Alkohol krystallisirt, äusserst löslich.

Ueberführung der Anisophtaloylsäure in ein Derivat des Anthracens.

I. Anisophtaloylsäure wurde mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 150° erhitzt; beim Eingiessen in Wasser schieden sich Flocken aus, die durch Sublimation gereinigt, goldgelbe, bei 290° noch nicht schmelzende Blättchen lieferten. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denjenigen des eigentlichen Oxyanthrachinons überein und seine Bildung aus Anisophtaloylsäure beweist, dass es wirklich die ihm zugeschriebene Constitution besitzt, wonach das Hydroxyl keiner der Carbonylgruppen gegenüber in der Orthostellung steht. Die Reaction war die folgende:



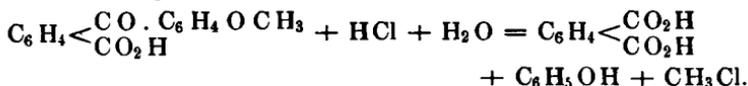
Es hat dabei die Schwefelsäure auch die Methoxylgruppe verseift.

II. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gab Anisophtaloylsäure Anthracen, welches bei 206° schmolz und beim Sublimiren die charakteristischen Blättchen zeigte. Es hat also eine Abspaltung der Methoxylgruppe stattgefunden, und dieses Ergebniss bildet eine Ausnahme, da, beim Destilliren über Zinkstaub von methoxyhaltigen

Körpern, wie das Anisol, die Methoxygruppe sonst nicht angegriffen wird.¹⁾

Einwirkung von Salzsäure bei 150° auf Anisolphthaloylsäure:

Anisolphthaloylsäure wurde mit 8—10 Theilen gewöhnlicher concentrirter Salzsäure auf 150° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Die Producte der Reaction waren Chlormethyl, Phenol und Phtalsäure, welche nach folgender Gleichung entstanden waren:



Daneben hatte sich noch eine zähe, dunkle Masse gebildet; sie wurde in Natronlauge gelöst, die rothviolette Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde dann wiederholt mit Thierkohle ausgekocht und endlich in Wasser gegossen. Um den erhaltenen Körper aschenfrei zu bekommen, muss man ihn wiederholt in Alkohol lösen und mit Wasser ausfällen; endlich wird der Niederschlag über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet.

Aus den Verbrennungen liess sich keine einfache Formel berechnen, wahrscheinlich weil es nicht gelang, die Substanz rein zu erhalten. Sie stellt ein amorphes, weisses Pulver dar, welches bei 80° erweicht und bei 100° noch nicht vollständig geschmolzen ist; sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Essigsäure sehr löslich, krystallisirt aber nicht aus; vollständig unlöslich ist sie in Wasser und Petroleumäther. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie Benzoësäure und Paroxybenzoësäure. Allen diesen Eigenschaften nach kann man vielleicht annehmen, dass hier ein Phtalein vorlag.

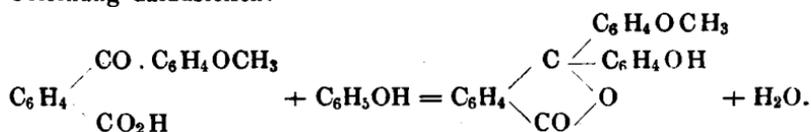
Condensation von Anisolphthaloylsäure mit Phenol.

Anisolphthaloylsäure, Phenol und Zinnchlorid²⁾ wurden zusammen bei 115—120° erhitzt, die erhaltene Masse in warmes Wasser gegossen, die ausgeschiedene Substanz in Alkohol gelöst und mit Thierkohle wiederholt ausgekocht. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure ausgeschieden, wiederholt in Alkohol gelöst und wieder gefällt, bis es beim Verbrennen keinen Rückstand hinterliess. Der Körper gleicht dem vorigen sehr, er bildet ein weisses Pulver, ist ebenfalls nicht krystallisirbar, erweicht langsam von 80° an und ist in Natronlauge,

¹⁾ Privatmittheilung von Graebe an Marasse. Ann. Chem. Pharm. 152, 66.

²⁾ v. Pechmann, Diese Berichte XIII, 1613.

Ammoniak, Barytwasser und kohlen saurem Natron mit rothvioletter Farbe löslich. Leicht löst er sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäure und Benzol, nicht aber in Wasser. Die Condensation hatte den Zweck, den Monomethyläther des Phenolphtaleins nach folgender Gleichung darzustellen:



Die Verbrennungen stimmten mit der Formel dieses Aethers ungenügend; da aber der Körper die Eigenschaften eines Phtaleins zeigte, so darf man wohl annehmen, dass ein Phtalein vorlag, das aber nicht rein genug erhalten wurde.

Diese Arbeit ist im Winter 1882—1883 im Laboratorium der Universität Genf ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem berühmten Lehrer, dem Herrn Prof. C. Graebe, hier für seine werthvolle Unterstützung und sein ununterbrochenes Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

436. W. Ramsay und S. Young: Ueber die statischen und dynamischen Methoden der Dampfdrucksbestimmung.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Folgende Zeilen sollen den von Regnault aufgestellten Satz beweisen, nämlich dass mit reinen Substanzen die Curven, welche die Beziehung zwischen Druck und Temperatur eines gesättigten Dampfes anzeigen, identisch sind, sei die Methode eine dynamische, d. h. beruhend auf einer Messung der Temperaturen, worunter die Flüssigkeit bei bestimmten Drucken siedet, oder eine statische, d. h. beruhend auf einer Messung der Erniedrigung einer Quecksilbersäule in einem Barometerrohr bei bestimmten Temperaturen durch den im leeren Raum sich befindlichen Dampf.

Dieses möchte wohl eine unnütze Aufgabe erscheinen, doch da es von Kahlbaum, Schumann und anderen Chemikern bezweifelt worden ist, halten wir es für eine Pflicht, die Wahrheit wieder hervorzubringen.