

417. Richard Meyer: Notiz über die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Phenole.

(Eingegangen am 1. August.)

Der Eintritt der Ferien veranlasst mich, zur Ergänzung meiner Abhandlung über die Phtaleine¹⁾ vorläufig Folgendes kurz mitzutheilen:

Es hat sich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Phenole im Allgemeinen nicht Phtaleine oder deren Anhydride, sondern Phtalsäureäther entstehen, wie denn auch durch dieselbe Reaction der Phtalsäure-Phenyläther schon vor längerer Zeit erhalten worden ist. Aus *p*-Kresol und ψ -Cumenol entstehen so die entsprechenden Aether als sehr schön krystallisierende Verbindungen, welche später näher beschrieben werden sollen. Die von mir aus β -Naphthol und Phtalylchlorid erhaltene Substanz besteht, wie eine nachträgliche Untersuchung zeigte, gleichfalls zum grösseren Theil aus dem Phtalsäure-Naphtholäther, enthält aber eine gewisse Menge eines Körpers beigemischt, welcher weit über 200⁰ schmilzt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rothgelber Fluorescenz löst. Derselbe ist offenbar das wahre Anhydrid des β -Naphtholphtaleins.

Braunschweig, Technische Hochschule. Laboratorium für analytische und technische Chemie.

418. P. Ott: Ueber die Propylidenessigsäure.

(Eingegangen am 5. August.)

Die Propylidenessigsäure wurde nach der Methode von Komnenos²⁾ durch Erwärmen von gleichen Gewichtstheilen Malonsäure und Propylaldehyd und einem halben Gewichtstheil Eisessig auf dem Wasserbade dargestellt. Nach dem Aufhören der Kohlensäure-Entwickelung, was gewöhnlich nach 3—4 Tagen eintrat, blieb als Reactionsproduct eine stark braun gefärbte, fluorescirende Flüssigkeit zurück. Um nun dieselbe von der beigemengten Essigsäure zu trennen, wurde der bis zu 120⁰ übergehende Antheil abdestillirt und das übrige höher Siedende mehrere Male von zwanzig zu zwanzig Grad

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1412.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 166.

roh fractionirt; zuletzt enthielten nur noch die Fractionen 180—200^o und 200—220^o namhafte Mengen von Säure.

Da es sich bei früheren Versuchen herausgestellt hatte, dass bei diesem Darstellungs-Verfahren neben der Propylidenessigsäure noch andere Säuren entstehen, deren Salze sich nicht durch Krystallisation trennen liessen (dies ist auch die Ursache, weshalb weder Komnenos, noch Zincke und Küster¹⁾ eine vollständig reine, innerhalb eines Grades übergehende Säure erhielten), wurde zur Reinigung der Säure folgendermassen verfahren:

Die ganze Fraction von 180 — 200^o wurde in der Wärme mit Baryumcarbonat neutralisirt und das erhaltene Baryumsalz vollständig zur Trockne eingedampft. Die zurückgebliebene, stark gelb gefärbte Masse wurde nun mit absolutem Alkohol mehrere Male ausgekocht, bis das ungelöst zurückbleibende Salz vollständig weiss war. Dieses Salz wurde dann von allem Alkohol befreit, in Wasser gelöst und die Lösung bis zur Krystallhaut eingedampft, beim Erkalten löste sich dieselbe wieder auf. Zu dieser klaren Lösung wurde nun soviel absoluter Alkohol hinzugesetzt, bis ein grosser Theil in kleinen Krystallen ausgefällt war. Nun wurde das bedeckte Becherglas auf ein heisses Wasserbad gestellt, bis die Fällung wieder vollständig gelöst war. Beim Erkalten schied sich das Salz in grossen, perlmutterglänzenden Blättern aus, die sich als propylidenessigsaures Baryum erwiesen und kein Krystallwasser enthielten.

0.2103 g der bei 100^o getrockneten Substanz lieferten 0.1464 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_5 H_7 O_2)_2 Ba$	Gefunden
Ba 40.89	40.94 pCt.

Dieses Baryumsalz ist für die Propylidenessigsäure sehr charakteristisch und ist das einzige Mittel, um dieselbe rein darzustellen. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich, in Wasser ist es sehr leicht löslich, kann aber daraus nicht gut krystallisirt werden, da das Salz in heissem Wasser schwerer löslich ist, wie in kaltem. Das aus Wasser abgetrennte Salz enthält ebenfalls kein Krystallwasser.

Dieses Salz wurde nun mit Salzsäure zersetzt und die Säure mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Der Aether liess eine fast farblose Flüssigkeit zurück, die einen an Crotonsäure erinnernden Geruch hatte. Die Siedepunktsbestimmung dieser Säure wurde mit einem Thermometer ausgeführt, dessen Quecksilbersäule sich ganz im Dampfe befand. Die ganze Säuremenge ging genau bei 193.5^o über. Zum Vergleich wurden zu gleicher Zeit und unter gleichen Bedingungen die Siedepunkte der isomeren Allylessigsäure und der isomeren von Fränkel²⁾ aus Methylparaconsäure dargestellten Aethylidenpropion-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 495 und XXIV, 908.

²⁾ Inaug.-Dissert., Strassburg 1889.

säure noch einmal bestimmt. Dieselben ergaben für Allylessigsäure 187° und für Aethylidenpropionsäure 194°.

Die reine Propylidenessigsäure ist ein farbloses Liquidum mit crotonsäureähnlichem Geruche und ist in kaltem Wasser wenig löslich.

Es wurde nun auch das propylidenessigsäure Calcium hergestellt durch Neutralisiren der reinen Säure mit Calciumcarbonat. Dieses Salz ist in Wasser in der Hitze schwerer löslich wie in der Kälte und krystallisirt aus gesättigter Lösung beim Erwärmen in einem geschlossenen Röhrchen in schönen Nadeln, die sich beim Erkalten nur zum Theil lösen. Dieses Calcium-Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich, in heissem, absolutem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das lufttrockene Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser.

0.1983 g der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0.0142 g Wasser und lieferten 0.0976 g Calciumsulfat.

Ber. für $(C_5H_7O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H ₂ O 7.03	7.02 pCt.
Ca 15.61	15.59 »

Beim Eindampfen der letzten Mutterlauge des unreinen propylidenessigsäuren Baryums wurde bemerkt, dass sich die gebildete Krystallhaut nicht wie gewöhnlich beim Erkalten löste, sondern dass ein Salz in grösseren Mengen auskrystallisirte, welches eine auffallende Aehnlichkeit mit dem äthylidenpropionsäuren Baryum hatte. Um nun ganz sicher zu sein, wurde dieses Salz analysirt. Es enthielt kein Krystallwasser.

0.2147 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.1489 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_5H_7O_2)_2Ba$	Gefunden
40.89	40.94 pCt.

Das Salz wurde nun mit Salzsäure zersetzt, um aus der freien Säure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Lacton zu bekommen; denn giebt diese Säure ein Lacton, so muss sie Aethylidenpropionsäure sein, weil die Propylidenessigsäure als α - β -Säure kein Lacton geben kann. Die freie Säure wurde mit dem fünffachen Volum verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumina H₂SO₄ und H₂O) kurze Zeit erwärmt, dann mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, in denselben ging ein gelblich gefärbtes Oel über. Dieses wurde mit wenig Wasser verdünnt, eben alkalisch gemacht und dann mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, diese wurde mit Aetzbaryt gekocht, der überschüssige Aetzbaryt mit Kohlensäure ausgefällt, die Lösung concentrirt und mit Silbernitrat ausgefällt. Der Niederschlag löste sich leicht in heissem Wasser und krystallisirte beim Erkalten in

grossen, durchsichtigen Nadeln, die genau das Aussehen von oxyvaleriansaurem Silber hatten.

0.3304 g der Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.1243 g Wasser 0.3206 g Kohlensäure und 0.1584 g Silber.

Ber. für $C_5H_9O_3Ag$	Gefunden
H 4.00	4.17 pCt.
C 26.66	26.48 »
Ag 48.00	47.95 »

Diese Säure hat also mit Schwefelsäure Valerolacton gegeben und ist daher Aethylidenpropionsäure. Von der Beimengung dieser β - γ -ungesättigten Säure rührt auch wohl die kleine Menge Lacton her, die Zincke und Küster¹⁾ beim Kochen der aus ihrer Propylidenessigsäure dargestellten Bromvaleriansäure mit Wasser erhalten haben. Ob nun die Aethylidenpropionsäure gleich bei der Darstellung der Propylidenessigsäure entsteht, oder ob sich bei der Destillation eine in die andere umlagert, mag noch dahingestellt bleiben.

Zuletzt soll noch einer sehr merkwürdigen Erscheinung bei diesen Säuren gedacht werden.

Zum Vergleiche der 3 Isomeren Allylessigsäure, Aethylidenpropionsäure und Propylidenessigsäure wurden die 3 Dibromide derselben neben einander dargestellt. Das schon längst bekannte Dibromid der Allylessigsäure wird sehr leicht fest, ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Ligroin und krystallisirt aus letzterem in kleinen glänzenden Blättern, die genau bei 58° schmelzen; die beiden anderen Dibromide konnten nun weder von Fränkel²⁾ noch von Zincke und Küster³⁾ im krystallisirten Zustande erhalten werden. In diesem Falle hier blieben beide auch als schwach gelblich gefärbte Oele zurück; dieselben wurden nun auf Uhrgläsern in den Exsiccator gestellt. Nach längerer Zeit krystallisirte zuerst das Dibromid der Aethylidenpropionsäure zu einer blätterigen Masse und beim Hinzubringen eines Partikelchens hiervon zum Propylidenessigsäuredibromid wurde dieses binnen einer halben Stunde fest. Die Krystalle von beiden wurden nun vom anhaftenden Oel abgepresst, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und darin das Brom bestimmt.

Aethylidenpropionsäuredibromid:

0.2307 g der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferten 0.3321 g Bromsilber.

Ber. für $C_5H_3Br_2O_2$	Gefunden
Br 61.54	61.69 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 909.

²⁾ Inaug.-Dissert., Strassburg 1889.

³⁾ Diese Berichte XXII, 495.

Propylidenessigsäuredibromid:

0.2294 g der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferten 0.3300 g Bromsilber.

Ber. für $C_5H_8Br_2O_2$	Gefunden
Br 61.54	61.32 pCt.

Beide Dibromide sind sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisiren aus demselben in grossen, breiten Nadeln. In Ligroin sind sie etwas schwerer löslich und krystallisiren daraus in grossen, messbaren Prismen, die den Schmelzpunkt $64-65^{\circ}$ hatten.

Die beiden Dibromide stimmen also in allen ihren Eigenschaften genau überein und auch die krystallographischen Messungen ergaben ihre vollständige Identität; es hat sich also hier aus zwei ganz verschiedenen Säuren ein und dasselbe Dibromid gebildet. Ob nun bei der Darstellung schon das Brom so einwirkte, oder ob sich bei längerem Stehen ein Dibromid in das andere umgelagert hatte, muss die weitere Untersuchung ergeben.

Strassburg i/E., im Juli 1891.

419. C. Schotten: Ueber Bromisatinblau und über die Verbindungen von Mono- und Dibromisatin mit Piperidin.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 5. August.)

Vor einigen Monaten ¹⁾ habe ich gezeigt, dass aus dem Dipiperidylisatin sowohl unter der Einwirkung der Wärme allein, als auch bei der Behandlung mit Säureanhydriden mit merkwürdiger Leichtigkeit ein blauer Farbstoff entsteht, dem ich den Namen Isatinblau gegeben habe. Wenn auch die Analyse über die procentische Zusammensetzung des Farbstoffs Aufschluss gab, so konnte ich doch von der Structur desselben nur in soweit Rechenschaft geben, als ich feststellte, dass bei der Farbstoffbildung je zwei Moleküle Isatin mit einem Molekül Piperidin unter durchgreifender Umsetzung beider Componenten zusammentreten.

Einen näheren Aufschluss über die Zusammensetzung und Structur des Farbstoffs versprach die Untersuchung des Verhaltens zu erbringen, welches die Verbindungen des gebromten Isatins mit dem Piperidin

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1366.