

Ihr schwer lösliches Pikrat, welches bei 196° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt, ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O_8$	Gefunden
N 13.46	13.69 pCt.

Das Chlorplatinat fällt in orangegelben Nadeln aus und zersetzt sich bei 192—193° unter Schaumbildung:

Ber. für $(C_{12}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.77	24.95 pCt.

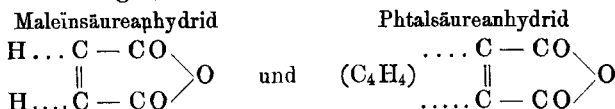
Das Bichromat krystallisirt in orangerothen Nadeln; das Ferrocyanat ist ein strohgelbes krystallinisches Pulver.

524. S. Gabriel und Georg Cohn: Zur Kenntniss des Diphenylmaleinsäureanhydrides.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLII.)

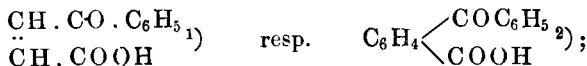
[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.]

Die Beziehungen, welche den Formeln nach

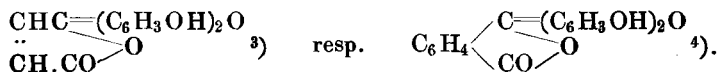


zu einander aufweisen, sollten sich auch durch ähnliches Verhalten beider Anhydride unter gleichen Bedingungen kundgeben.

Beobachtungen, welche diese Voraussetzung bestätigen, liegen bereits vor: aus beiden Säureanhydriden entstehen unter Anlagerung von aromatischen Kohlenwasserstoffen Ketonsäuren, z. B.



beide Säureanhydride liefern mit Resorcin Fluoresceine



Wir haben zu unseren vergleichenden Versuchen zwar noch nicht das Maleinsäureanhydrid selbst, sondern zunächst sein Diphenyl-

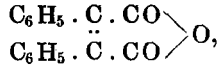
1) Friedel und Crafts, Compt. rds. 86, 1368.

2) v. Pechmann, diese Berichte XV, 885.

3) Lunge und Burckhardt, diese Berichte XVII, 1598; Burckhardt ebendasselbst 2684.

4) A. v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 183, 1.

derivat, das ziemlich leicht zugängliche Diphenylmaleinsäureanhydrid,

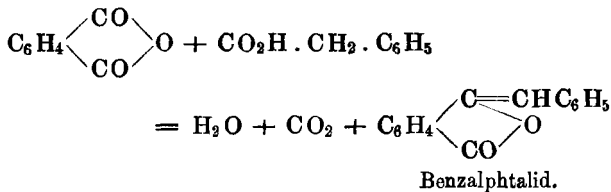


herangezogen, gedenken aber, da die Ergebnisse durchaus den Erwartungen entsprochen haben, demnächst das Maleinsäureanhydrid und seine Alkylderivate nach der von uns eingeschlagenen Richtung zu prüfen.

Eingehender ist bis jetzt nur untersucht worden die

Einwirkung des Diphenylmaleinsäureanhydrids auf Phenyllessigsäure.

Wenn man Phtalsäureanhydrid mit Phenyllessigsäure unter Zusatz von Natriumacetat erhitzt, so vollzieht sich bekanntlich die Reaction ¹⁾:



Wir haben die entsprechende Reaction mit Diphenylmaleinsäureanhydrid ausgeführt.

Die Darstellung der letzteren geschah im Wesentlichen nach C. L. Reimer's ²⁾ Vorschrift; auch wir erhielten, wie Anschütz und Bendix ³⁾, nie mehr als 30 pCt. des angewandten Benzyleyanids an Diphenylmaleinsäureanhydrid.

25 g Anhydrid werden mit 20 g Phenyllessigsäure und 0.5 g geschmolzenem Natriumacetat in einem kurzhalsigen Rundkolben zusammen geschmolzen; durch den doppelt durchbohrten Kork zu ein Thermometer und ein dicht über dem Pfropfen horizontal und dann abwärts gebogenes Glasrohr gesteckt. Sobald die Schmelze 165° erreicht hat, beginnen Kohlensäure und Wasser zu entweichen; bei 190° wird die Reaction sehr lebhaft; man steigert die Temperatur, wenn die Gasentwicklung nachzulassen beginnt, bis gegen 220—225°. Nachdem man im Ganzen etwa 2 Stunden lang erhitzt hat, ist die Operation beendet. Die Schmelze erscheint, wenn reines Material angewandt worden war, hellgelb; sie wird noch heiss in eine Schale gegossen, nach dem Erstarren fein pulverisirt, durch Auswaschen mit Alkohol von Verunreinigungen befreit und aus kochendem Eisessig umkrySTALLISIRT, wobei man gelbliche Nadeln erhält. Sie schmelzen bei

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1017; Gabriel XVIII, 3470

²⁾ Diese Berichte XIV, 1797.

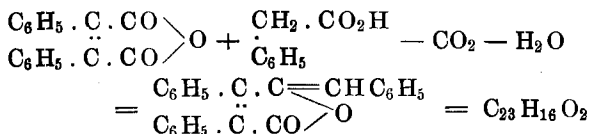
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 63.

175 — 176°, lösen sich schwer selbst in siedendem Alkohol, leicht in heissem Eisessig oder Aceton, sehr leicht in Chloroform und in (etwa 6 Theilen) siedendem Benzol.

Die Substanz hat der Analyse zufolge die Formel $C_{23}H_{16}O_2$

	Ber. für $C_{23}H_{16}O_2$	Gefunden
C	85.03	85.21 pCt.
H	4.97	5.18 » ,

ist also analog dem Benzalptalid nach folgender Gleichung entstanden:



und möge demnach Benzaldiphenylmaleid genannt werden. Die Ausbeute beträgt 75 — 80, zuweilen 85 pCt. der berechneten.

Nicht bloss in seiner Bildungsweise, sondern auch im Verhalten ist der neue Körper ein Seitenstück zum Benzalptalid. Dies ergibt sich aus den Umwandlungen¹⁾, welche er unter dem Einflusse verschiedener Agentien wie Brom, Kalihydrat, Ammoniak, Jodwasserstoffsäure, Salpetrigsäure erleidet, und welche demnächst ausführlich in diesen Berichten mitgetheilt werden sollen.

Aehnlich dem Phtalsäureanhydrid zeigt das Diphenylmaleinsäureanhydrid ferner die Fähigkeit, sich mit Phenol, Resorcin, Dimethylmetamidophenol zu färbenden Verbindungen zu condensiren, und liefert es mit Chinaldin einen dem Chinophtalon ähnlichen Farbstoff. Diese und ähnliche Körper sollen demnächst genauer untersucht werden.

Als Analogen des Benzalptalids, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C \equiv CH C_6H_5 \\ CO \end{array} \right\rangle O$, lässt sich das Chinophtalon²⁾, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C \equiv CH C_3H_6N \\ CO \end{array} \right\rangle O$, auffassen, welches

aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin durch Wasseraustritt hervorgeht; so nimmt es z. B. als ungesättigte Verbindung ähnlich dem Benzalptalid 1 Molekül Brom unter Bildung eines gut krystallisirenden Dibromürs auf. Wir erwarten demnach, bei dem Chinophtalon den mannigfaltigen Umsetzungen zu begegnen, welche an dem Benzalptalid beobachtet worden sind.

¹⁾ Ueber das Verhalten des Benzalptalids vergl. diese Berichte XI, 1017, 1682; XVII, 2527; XVIII, 1251, 2433, 3470; XIX, 830; XX, 2863.

²⁾ Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 513a; vgl. Traub, ebenda 297a.