

Das Homoconiin besitzt gleich dem Coniin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, kann also in zwei optisch active Isomere gespalten werden; in obiger Base liegt demnach die racemische Form vor.

Wendet man andere Reductionsmittel an als Natrium und Alkohol, so werden nur geringe Mengen dieses Hexahydroproductes gebildet. Zinn und Salzsäure lassen den grössten Theil der Pyridinbase unverändert, ein beträchtlicher Theil wird zerstört, reducirt bis zum Ammoniak. Merkwürdig ist das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure. Mit Hülfe der reducirenden Eigenschaften dieser Säure sollte das Isobutylpyridin, $C_9H_{11}N$, übergeführt werden in das Isobutylpyridin, $C_9H_{13}N$, die Reduction also auf die Seitenkette beschränkt bleiben. Doch auch hier liessen sich keine günstigen Resultate erzielen. Es entstand wohl etwas der gewünschten Base, das meiste aber blieb unverändert oder wurde anderweitig zersetzt. So trat Jodmethyl auf, wodurch jedenfalls ein Theil der tertiären Base in ein Ammoniumjodid übergeführt wurde.

Hierüber, über die physiologischen Wirkungen dieses Methylconiins, sowie ferner über das Codensationsproduct von α -Methylpyridin und Acetophenon soll demnächst ausführlichere Mittheilung an anderer Stelle erfolgen.

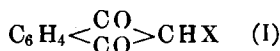
Kiel, im April 1893.

185. S. Gabriel und Albert Neumann: Umlagerung von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens.

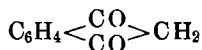
[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium]

(Vorgetragen von Herrn S. Gabriel).

Die Verbindungen, welche aus Phtalsäureanhydrid durch Condensation mit Essigsäureanhydrid und anderen Säureanhydriden resp. Säurehydraten hervorgehen¹⁾, sind ursprünglich



(X = CO_2H , C_6H_5 etc.) formulirt, mithin als Abkömmlinge des später von W. Wislicenus²⁾ entdeckten $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens

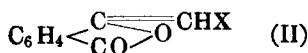


betrachtet worden.

¹⁾ S. Gabriel und A. Michael, Diese Berichte 10, 391, 1551, 2199; 11, 1007.

²⁾ Diese Berichte 20, 593; Ann. d. Chem. 246, 347, (Diese Berichte 21, Ref. 642).

Erst eine spätere Untersuchung¹⁾ ergab, dass die in Rede stehenden Condensationsproducte analog denjenigen, welche das Phtal säureanhydrid mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen erzeugt, als Derivate des Phtalides aufzufassen sind, d. h. die Constitution



besitzen.

Wir haben einen einfachen Weg gefunden, die Umlagerung dieser Phtalidderivate (II) in die mit ihnen isomeren substituirten $\alpha\gamma$ -Diketohydrindone (I) zu bewerkstelligen.

Es sollen an erster Stelle die einschlägigen Versuche mit der Phtalylessigsäure beschrieben werden; es sei daher gestattet, zunächst eine verbesserte

Darstellung der Phtalylessigsäure

zu schildern. Nach der älteren²⁾ Vorschrift wurde durch 2stündiges Kochen von 1 Th. Phtalsäureanhydrid mit 2 Th. Essigsäureanhydrid und 0.2 Th. Natriumacetat eine Ausbeute an Phtalylessigsäure erzielt, welche im besten Falle, d. h. bei sorgfältigster Trocknung der angewandten Materialien und Gefässe, 14 pCt. vom Gewichte des Phtalsäureanhydrides betrug. Durch mannigfache Veränderungen der Reaktionsdauer und des Mengenverhältnisses der Ausgangsmaterialien wollte es nicht gelingen, die spärliche Ausbeute zu verbessern. Glücklicher waren wir erst, als wir statt des Natriumacetates das Kaliumsalz in Anwendung brachten.

Dabei machten wir die Beobachtung, dass durch dieses Salz nicht nur die Ausbeute wesentlich erhöht wird, sondern dass sich die Bildung der Phtalylessigsäure auch in weit kürzerer Zeit vollzieht als bei Benutzung des Natriumsalzes.

Nach einer Reihe orientirender Versuche verfahren wir folgendermaassen.

30 g Phtalsäureanhydrid werden mit 20 g wasserfreiem Kaliumacetat und 40 cm Essigsäureanhydrid in einen Kolben gebracht; das Kaliumsalz muss frisch geschmolzen, noch heiss pulverisirt und sofort in den Kolben eingeschüttet werden, da es äusserst hygroskopisch ist; man wärmt nun das Gefäss auf dem Wasserbade an und taucht es dann in ein auf 150—160° erhaltenes Oelbad. Dabei wird das Gemisch zunächst dünnflüssiger, färbt sich von dem Rande aus gelb, violett, dann bräunlich, kocht bald darauf heftig auf, wobei sich die Flüssigkeit mit feinen Krystallblättchen erfüllt, und erstarrt nach Verlauf von 2—3 Minuten zu einem zähen braunen Brei. Nachdem der Kolben

¹⁾ S. Gabriel, Diese Berichte 17, 2521.

²⁾ Diese Berichte 10, 1552.

im Ganzen etwa 10 Minuten (von Beginn des Aufkochens an gerechnet) im Oelbade verweilt hat, lässt man abkühlen und fügt 100 ccm heisses Wasser unter Umschütteln allmählich hinzu: es bildet sich ein gelber, körniger Brei, den man warm abfiltrirt, mit heissem Wasser und schliesslich mit Alkohol solange auswäscht, bis dieser nicht mehr braun gefärbt, sondern völlig farblos abläuft. Das auf dem Filter verbliebene hellgelbe, krystallinische Pulver beträgt 14—15 g, d. h. 47—50 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrids und besteht aus Phtalylessigsäure, welche nur geringe Mengen alkaliunlöslicher Beimengungen enthält. Man kann die Säure durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol reinigen, doch empfiehlt es sich nicht, grössere Mengen als 5—10 g auf einmal dieser Reinigung zu unterziehen, da sonst ein grosser Theil der Zersetzung anheimfällt.

Phtalylessigsäure und Natriumäthylat.

Wenn man 2 g Phtalylessigsäure in 50 ccm Holzgeist aufschlämmt und dann eine Lösung von 0.8 g Natrium in 20 ccm Holzgeist allmählich hinzugiebt, so geht die Säure zunächst in Lösung, aber bald darauf geseht das Gemisch zu einer gelben Gallerte. Bleibt das Ganze in einem verschlossenen Kolben etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter zeitweiligem Umschütteln stehen, so wird es dünnflüssig, indem sich ein feinkörnig-krystallischer, eigelber Niederschlag absetzt. Letzterer wird abfiltrirt, mit Holzgeist gewaschen und bei 80° getrocknet. Er ist leicht in Wasser mit gelber Farbe löslich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6O_5Na_2$.

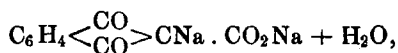
Procente: C 47.62; H 2.38; Na 18.25.

Gef. » » 47.17; » 2.53; » 18.15.

Das Salz hat also die Bruttoformel $C_{10}H_6O_5Na_2$. Man könnte annehmen, dass aus der Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$ durch Aufnahme von Wasser die zweibasische Benzoylessig-o-carbonsäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_{10}H_8O_5$ hervorgegangen wäre und deren Natriumsalz vorläge; allein die Salze dieser Säure sind farblos und nicht wie das vorliegende gelb gefärbt.

Die weitere Untersuchung des gelben Salzes führte zu der Ueberzeugung, dass es das

Dinatriumsalz der $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden- β -carbonsäure,



darstellt. Der Aethylester dieser Säure und die Natriumverbindung desselben, $C_6H_4 : (CO)_2 : CNa \cdot CO_2C_2H_5$, sind bereits von W. Wislicenus bereitet worden.

Versetzt man die wässrige Lösung des Dinatriumsalzes mit verdünnter Essigsäure, so bildet sich ein hellgelber, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Brei, welcher nach dem Auswaschen und Ab-

pressen bei dem Versuch ihn bei 100° zu trocknen, sich unter Rothfärbung zersetzt; er wurde daher über Schwefelsäure bis zur Gewichtconstanz belassen, blieb aber auch unter diesen Umständen nicht hellgelb, sondern nahm eine violette Färbung an; der Körper war noch natriumhaltig, und zwar scheint er nach seinem Natriumgehalt (gef. Procente 9.20 Na) ein saures Salz, vielleicht $C_{10}H_5O_4Na + 2aq$ (ber. Procente 9.27 Na) darzustellen. Angesichts der leichten Zeretzlichkeit wurde von einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung abgesehen und das folgende stabilere Product dargestellt, welches zweifellos aus dem eben genannten Körper hervorgeht.

Beim Uebergiessen des Dinatriumsalzes mit verdünnter Salzsäure entsteht ein Brei, welcher beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung in Lösung geht; letztere scheidet während des Erkalteus Krystalle ab, welche sich durch die Schmelzpunkte von 129—131° und durch die Analyse

Ber. für $C_9H_6O_2$.

Procente: C 73.96; H 4.11

Gef. » » 74.03; » 4.22

als das von W. Wislicenus entdeckte



erwiesen, mithin unter Austritt von Kohlensäure aus der offenbar sehr leicht zersetzlichen Diketohydrindencarbonsäure entstanden ist.

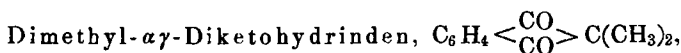
Wir versuchten nun das Dinatriumsalz der genannten Säure in die entsprechende Dimethylverbindung zu verwandeln, indem wir es in Methylalkohol aufschlammten, mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl versetzten und im Einschlussrohr ca. 3—4 Stunden lang auf 100° erhitzen. Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlensäure, ein Zeichen, dass die erwartete Reaction nicht in der erwarteten Weise verlaufen war. Der rothgelbe, flüssige Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade von Holzgeist befreit und dann mit Wasser destillirt, wobei mit dem Dampfe reichliche Mengen farbloser Krystalle übergingen. Letztere schmolzen bei 103—105° und destillirten unzeretzt bei 258° unter 755 mm Druck; ihre Analyse ergab:

Ber. für $C_{11}H_{10}O_2$.

Procente: C 75.85; H 5.75.

Gef. » » 75.30; » 5.86.

Der Körper wurde daher als



angesprochen, welches nach W. Wislicenus und A. Kötzle¹⁾ bei 107—108° schmilzt und bei ca. 250° siedet; in der That zeigte das

¹⁾ Ann. d. Chem. 252, 80 (diese Berichte 22, Ref. 582).

aus der vorliegenden Substanz und Phenylhydrazin bereitete Product Aussehen und Schmelzpunkt (184—187°) des von jenen Autoren beschriebenen Dihydrasons des Diketohydrindens. Die Reaction zwischen dem Dinatriumsalz der Diketohydrindencarbonsäure und Jodmethyl ist demnach im Sinne der Gleichung: $C_2H_4(CO)_2CNa CO_2Na + 2CH_3J = 2NaJ + CO_2 + C_6H_4(CO)_2C(CH_3)_2$ verlaufen.

Aehnlich der Phtallylessigsäure werden auch neutrale Phtalid-derivate der Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C \diagdown \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{l} CHX \\ O \end{array}$, in welcher X einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet (z. B. Benzalptalid und Aethylidenptalid) durch Natriumäthylat in die isomeren Diketoverbindungen (z. B. β -Phenyl- resp. β -Methyldiketohydrinden) umgelagert. Herr stud. Felix Nathanson hat die einschlägigen Versuche durchgeführt und wird darüber demnächst an dieser Stelle berichten.

186. G. Pulvermacher: Zur Kenntniss des Formaldehyds.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.: eingegangen am 13. April.]

Bei der Einwirkung von vierzigprocentigem Formaldehyd auf die heissen alkoholischen Lösungen der drei Nitraniline¹⁾ hatten sich in der *o*-Reihe insofern Schwierigkeiten ergeben, als die Bildung des Methylendi-*o*-nitranilins, $CH_2(NHC_6H_4NO_2)_2$, nur bei jedesmaliger Verarbeitung von ca. 1 g *o*-Nitranilin in erwünschter Weise gelang, und auch dann war es erforderlich, die Reactionsflüssigkeit vor der Isolirung und weiteren Reinigung des Productes mehrere Tage stehen zu lassen. Durch eine geringe Modification des Verfahrens jedoch gestaltet sich die Condensation auch in der *o*-Reihe weit günstiger. Man braucht lediglich das *o*-Nitranilin in ganz verdünntem, etwa fünf- bis zehnprocentigem Alkohol zu lösen und zur heissen Flüssigkeit die Formaldehydlösung hinzuzufügen, um alsbald, genau wie in der *m*- und *p*-Reihe, die Ausscheidung des Reactionsproductes zu beobachten. Dasselbe zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den angegebenen Schmelzp. 195°. Die Ausbeute beträgt 86 pCt.

Das Verhalten der drei isomeren Methylendinitraniline gegen Reductionsmittel — und es sind hierbei alle üblichen Methoden bei den verschiedensten Temperaturen in Frage gezogen worden — haben zu dem Ergebniss geführt, dass mit der Umwandlung der Nitrogruppen in die Amidgruppen zugleich unter Wasseraufnahme eine Spaltung

¹⁾ Diese Berichte 25, 2762.