

productes ab, das sich nicht mehr in Säuren, aber auch nicht in Alkalien löst und auch von Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass in der klaren schwefelsauren Lösung leicht condensirbares *o*-Nitro-*p*-tolylhydroxylamin enthalten ist und zwar aus folgenden Gründen:

Bei der Zersetzung mit Schwefelsäure verliert das Nitrotolyldiazomid glatt zwei Atome Stickstoff, welche in derselben Weise volumetrisch bestimmt wurden, wie es Curtius bei der Analyse fetter Diazoverbindungen angegeben hat.

Analyse: Bor. Procente: N<sub>2</sub> 15.7.

Gef. » » 15.31, 16.3.

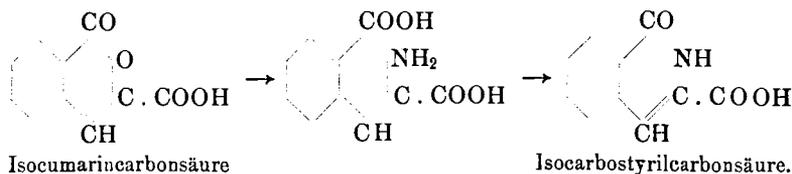
Die nicht condensirte schwefelsaure Lösung lässt sich nicht diazotiren, wird dagegen durch Zinkstaub beim Erwärmen entfärbt und enthält dann *m*-Toluyldiamin, das durch seine charakteristischen Reactionen (Schmelzpunkt etc.) als solches identificirt wurde.

### 39. Eug. Bamberger und William Frew<sup>1)</sup>: Synthese des Isocumarins und einiger Abkömmlinge des Isochinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 15. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

[IV. Mittheilung über  $\beta$ -Naphthochinon.]

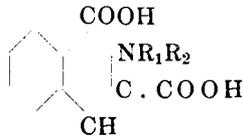
Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. Kitschelt<sup>2)</sup> gezeigt, dass Isocumariincarbonsäure ausserordentlich leicht — schon bei momentaner Berührung mit kalter, verdünnter Ammoniaklösung — in Isocarbostyrlcarbonsäure übergeht. Dieser Austausch des Sauerstoffatoms gegen die Imidgruppe innerhalb des Ringsystems dürfte — ähnlich wie in der Cumalgruppe — auf eine vorübergehende Ringöffnung zurückzuführen sein:



<sup>1)</sup> Vergl. »Ueber Beziehungen des Naphtalins zur Isochinolin- und Isocumaringruppe«. Inaug.-Dissert. von William Frew (1851 Exhibition Scholar 1891—1893, St. Andrew's University), München 1893.

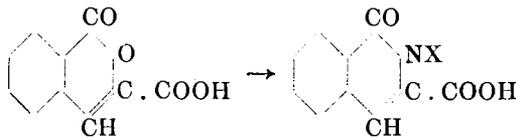
<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 888 und 1138. Auf S. 895 ist übrigens aus Versehen der Schmelzpunkt des Acetyl-*o*-carbonphenylglycerinsäurelactons auslassen: er liegt bei 189—190°.

Um diese Erklärung experimentell zu begründen, wendeten wir an Stelle von Ammoniak secundäre Basen an, in der Erwartung, dass dann das Zwischenproduct



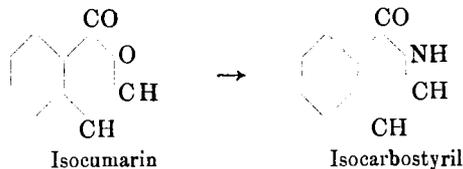
— unfähig, durch Verlust der Elemente des Wassers sich zum Isochinolinsystem zu condensiren — als solches fixirbar sein müsste.

Allein dieser Weg hat sich nicht als brauchbar erwiesen. Secundäre Basen wirken auf Isocumarincarbonsäure überhaupt nicht ein; wir behandelten die Säure mit Dimethylamin, Diäthylamin und Piperidin sowohl bei gewöhnlicher als bei erhöhter Temperatur, ohne in irgend einem Fall eine Reaction wahrnehmen zu können. Das ist insofern merkwürdig, als primäre Basen — Anilin, Methylamin, Aethylamin — die Isocumarincarbonsäure ohne Schwierigkeit in Phenyl-, Methyl- und Aethylisocarbostyrlcarbonsäure verwandeln



aus welchen durch Decarboxylierung die entsprechenden Isocarbostyrole hergestellt werden können.

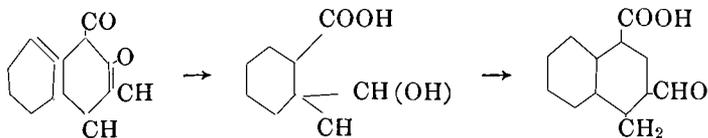
Wir haben die Isocumarincarbonsäure noch in anderer Richtung untersucht. Es gelang leicht, ihr die Elemente der Kohlensäure zu entziehen und sie in das bisher hypothetische Isocumarin zu verwandeln. Dasselbe unterscheidet sich vom Cumarin (abgesehen von der Geruchlosigkeit und anderen physikalischen Eigenschaften) vor allem durch die geringere Ringfestigkeit. Während bekanntlich Cumarin bisher auf keine Weise durch Ammoniak in Carbostyrl umgewandelt werden konnte, vollzieht sich die entsprechende Metamorphose beim Isocumarin



mit bemerkenswerther Präcision.

Schon bei der Behandlung mit ganz verdünnter Sodalösung öffnet sich das cyclische System des Isocumarins und es entsteht eine Säure, welche — obwohl sich mit Alkalien äusserst leicht gelb färbend und

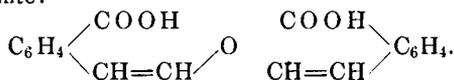
obwohl Silbernitrat und Fehling'sche Lösung reducirend — gleichwohl nicht die erwartete Phenyllessigaldehydorthocarbonsäure



Isocumarin

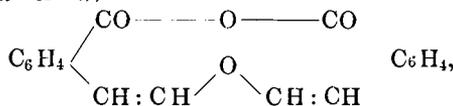
Orthooxyvinylbenzoës. Phenyllessigaldehydorthocarbons.

auch nicht die durch die mittlere Formel dargestellte Orthooxyvinylbenzoësäure, sondern ein durch Betheiligung zweier Moleküle gebildetes Anhydrid,  $C_{18}H_{14}O_5$  ist, das man vielleicht in folgender Weise formuliren könnte:



Mit kalter ammoniakalischer Silberlösung oder mit alkalischem Permanganat oxydirt, liefert es lediglich Phtalsäure. Es färbt weder fuchsin-schweflige Säure noch reagirt es mit alkalischer Diazobenzolsulfosäure.

Wir versuchten, durch Einwirkung von Mineralsäuren bei hoher Temperatur ( $170^0$ ) die Anhydridbrücke zu sprengen, um auf diese Weise nachträglich zu der als primäres Reactionsproduct vorausgesetzten Oxyvinylbenzoësäure zu gelangen — allein wir erreichten das Gegentheil: es bildete sich das Product einer abermaligen Anhydrisirung ( $C_{18}H_{12}O_4$ ),

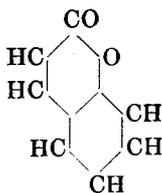


dessen Formel — schon durch die Resultate der Analyse und der Moleculargewichtsbestimmung nahegelegt — mit folgenden Eigenschaften übereinstimmt: es löst sich im Gegensatz zur Anhydrooxyvinylbenzoësäure in der Kälte nicht in Alkalien auf, geht aber beim Kochen allmählich mit gelber Farbe in Lösung; beim Ansäuern scheidet sich dann die um die Elemente des Wassers reichere Anhydrooxyvinylbenzoësäure aus. Natürlich hängt die Formulirung beider Säuren aufs Engste zusammen.

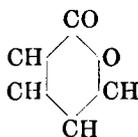
Dieselbe Wirkung wie Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur übt kochendes Essigsäureanhydrid<sup>1)</sup> aus.

<sup>1)</sup> Dies bestimmt uns auch, der Säure  $C_{18}H_{14}O_5$  die im Text benutzte Formel und nicht eine der folgenden:  $C_6H_4 \begin{cases} \text{COOH} & \text{COOH} \\ \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}):\text{CH} \end{cases} C_6H_4$  oder  $C_6H_4 \begin{cases} \text{COOH} & \text{COOH} \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{C} \end{cases} C_6H_4$  zu geben. Wir sind uns aber wohl bewusst, dass unsere Versuche zur sicheren Begründung einer so complicirten Formel nicht ausreichen und geben dieselbe mit allem Vorbehalt.

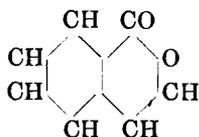




Coumarin.



Cumalin.



Isocoumarin.

Aehnlich wie man Naphtalin in Isocoumarin und Isochinolin überführen kann, würde vermuthlich auch die Umwandlung des Benzols in Cumalin und Pyridin zu bewerkstelligen sein, wenn das Orthochinon des Benzols zur Verfügung stände.

Alkylierte Isocarbostyrylcarbonsäuren und Isocarbostyryle.

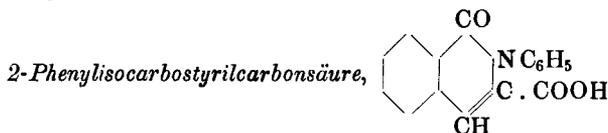
Isocoumarincarbonsäure wurde unter verschiedenen Bedingungen (s. die Dissert. von Hrn. Frew) mit Dimethylamin, Diäthylamin und Piperidin zur Reaction gebracht, ohne dass wir eine Einwirkung hätten beobachten können; die Säure wurde in jedem Falle durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und negativen Stickstoffbefund als unverändert erkannt; einmal — nachdem sie mit wässriger Diäthylaminlösung einige Stunden auf 100° erhitzt worden war — ist sie auch durch die Analyse identificirt worden:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6O_4$ .

Procente: C 63.15, H 3.16.

Gef. » » 63.54, » 3.24.

Sehr leicht dagegen bewirken primäre Basen die Bildung des Isochinolinsystems.



Nachdem Isocoumarincarbonsäure mit einem Ueberschuss von reinem Anilin etwa fünf Minuten gekocht war, wurde die braune Flüssigkeit durch Dampfdestillation von der Base befreit und angesäuert; die in der Ueberschrift bezeichnete Säure schied sich alsdann als gelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher durch Umkrystallisiren aus verdünntem heissen Alkohol (40 procentigen) in glänzende kurze Prismen von gelblicher Farbe verwandelt wird.

Die bei 265° schmelzende Säure löst sich in Alkohol leicht, in Benzol und Aether schwer auf; auch kochendes Wasser nimmt sie nur wenig, kaltes fast garnicht auf.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}O_3N$ .

Procente: C 72.46, H 4.15, N 5.28.

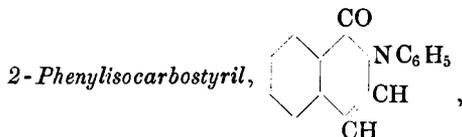
Gef. » » 72.57, » 4.33, » 5.50.

Silbersalz,  $C_{16}H_{10}O_3N Ag^1$ ), fällt als durchscheinender, gelatinöser Niederschlag aus, welcher sich in kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten in gleicher Form herauskommt. Nachdem er eine Nacht gestanden hatte, war er von selbst in glänzende, durchsichtige, auf dem Boden lagernde Nadeln verwandelt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}O_3N Ag$ .

Procente: Ag 28.95.  
Gef. » » 28.69.

Bei der Zinkstaubdestillation liefert die Säure Isochinolin.



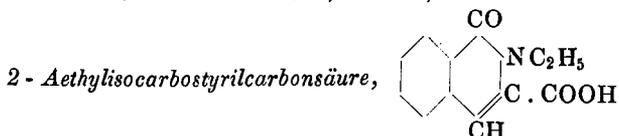
entsteht aus der Säure schon unterhalb des Schmelzpunkts; wir erhitzen dieselbe gleichwohl etwas über  $265^{\circ}$ , bis alle Substanz in den oberen Theil des Reagenzrohrs hinaufsublimirt war. Das Sublimat — theils lange, gelblich-weiße glänzende Nadeln, theils ein gelbes Krystallpulver — wurde zur Entfernung etwa unveränderter Säure mit verdünnter Sodalösung extrahirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Feine, seidenglänzende, weiße Nadeln vom Schmp.  $117.5^{\circ}$ , sehr leicht in Alkohol, wenig in Benzol, Aether und Wasser löslich. Concentrirte Salzsäure löst unter Salzbildung, Wasser fällt die Substanz wieder aus. Die wässrige Lösung giebt trotz ihres geringen Inhalts mit Phosphorwolframsäure und mit Mercurinitrat weiße, mit Jod-Jodkalium einen grünlich-schwarzen Niederschlag; alle sind in kochendem Wasser löslich.

Phenylisocarbostyryl kann auch durch Erhitzen des Silbersalzes der zugehörigen Carbonsäure auf etwa  $150^{\circ}$  erhalten werden — zweckmässig in einem im Luftbad befindlichen Tiegel; es sublimirt dann in langen, glänzenden, ganz reinen Nadeln an den Deckel.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{11}NO$ .

Procente: C 81.45, H 4.98, N 6.33.  
Gef. » » 81.47, » 5.17, » 6.49.



wurde durch zweistündiges Erhitzen der Isocumarincarbonsäure mit wässriger Aethylaminlösung (33 proc.) auf  $110^{\circ}$  erhalten. Die Ausbeute ist die von der Theorie geforderte.

<sup>1)</sup> Andere Salze findet man in der Dissertation von Hrn. Frew beschrieben. Das gilt auch für die später folgenden Säuren.

Kleine, schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 202°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei der phenylirten Säure.

Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen chocoladebraunen Niederschlag.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}NO_3$ .

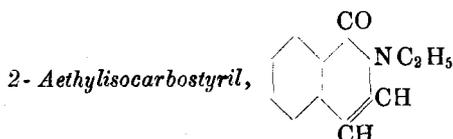
Procente: C 66.38, H 5.07, N 6.45.

Gef. » » 66.21, » 5.14, » 6.66.

Silbersalz,  $C_{12}H_{10}O_3NAg$ , krystallinischer, weisser Niederschlag, in viel kochendem Wasser löslich und beim Erkalten in langen, farblosen, glänzenden Nadeln auskrystallisierend.

Analyse: Ber. Procente: Ag 33.33.

Gef. » » 33.46.



bleibt beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt als dunkelbraune Flüssigkeit zurück und wird durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt.

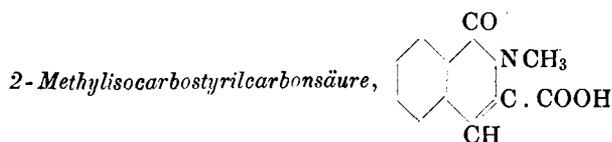
Dickes Oel von strohgelber Farbe. Siedepunkt bei 721 mm Druck = 310—311°<sup>1)</sup>, bei 120 mm = 240°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser; die wässrige, bitter schmeckende Lösung giebt gleichwohl mit den Alkaloidreagentien die beim Phenylkörper erwähnten Fällungen. Concentrirte Salzsäure löst es auf und scheidet es auf Wasserzusatz wieder ab.

Analyse: Ber. für  $C_{11}N_{11}NO$ .

Procente: C 76.31, H 6.36, N 8.09.

Gef. » » 76.35, » 6.59, » 7.88.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein krystallinisches, bei 136° schmelzendes Salz.



Die Darstellung entspricht derjenigen der äthylirten Säure. Reactionstemperatur 100°.

Weisse, glänzende, kleine Prismen vom Schmp. 238°, welche sich gegen Lösungsmittel und Eisenchlorid ähnlich wie die homologe Säure verhalten.

<sup>1)</sup> Alle Siedepunkte beziehen sich auf »Quecksilber im Dampf«.

Analyse: Ber. für  $C_{11}O_3H_9N$ .

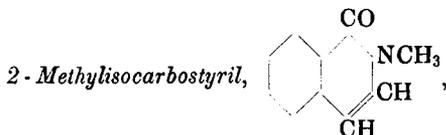
Procente: N 6.9.

Gef. » » 7.11.

Silbersalz,  $C_{11}H_8O_3NAg$ , weisses, krystallinisches Pulver, in viel kochendem Wasser löslich und beim Erkalten in langen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln krystallisirend.

Analyse: Ber. Procente: Ag 34.84.

Gef. » » 34.61.



wurde dargestellt analog dem äthylirten und durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt.

Es siedet bei  $314-315^{\circ}$  (720 mm); das schwach gelbe, ölige Destillat, welches lange Zeit nicht erstarren wollte, verwandelte sich ohne erkennbare Ursache, nachdem es einige Zeit gestanden hatte, plötzlich über Nacht in eine Krystallmasse. Andere Portionen konnten dann durch Einsaat eines Krystallsplitters momentan zum Erstarren gebracht werden. Aus niedrig siedendem Lignoïn erscheint das methyirte Isocarbostryril in weissen Tafelchen vom constanten Schmp.  $40^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9NO$ .

Procente: C 75.47, H 5.66, N 8.80.

Gef. » » 75.24, » 5.77, » 8.91.

Eine Substanz von der in der Ueberschrift bezeichneten Formel ist kürzlich auch von Fernau aus Isochinolin erhalten und als »strahligh krystallisirende Masse vom Schmp.  $54^{\circ}$ « beschrieben worden. Wir überzeugten uns an einer von Hrn. Prof. Weidel gütigst überlassenen Probe der Fernau'schen Substanz, dass dieselbe mit unserer (aus  $\beta$ -Naphthochinon dargestellten) identisch ist; die Schmelzpunktsdifferenz beruht nur auf der Art des Erhitzens; wenn man letzteres langsam ausführt, verflüssigt sich der aus Isochinolin bereitete Aether ebenfalls bei  $40^{\circ}$ . Auch die Quecksilbersalze erwiesen sich identisch.

Den Angaben Fernau's<sup>1)</sup> fügen wir hinzu, dass 2-Methylisocarbostryril in heissem Lignoïn und Benzol schwerlöslich ist, in alkoholischer Lösung Permanganat sofort entfärbt, bitter schmeckt und die typischen Alkaloidreactionen mit Phosphorwolframsäure, Mercurinitrat und Jodkalium giebt.

<sup>1)</sup> Die Angabe Fernau's, dass die Substanz sich in »Säuren« löst, bezieht sich jedenfalls nur auf concentrirte.

Ohne Zweifel identisch mit unserem Körper ist auch eine von Decker<sup>1)</sup> aus Isochinolinjodmethylat mittels Ferridcyanalium erhaltene Substanz, für welche der Sdp. 318—320° und der Schmp. 38—40° angegeben wird.

*Monobrommethylisocarbostyryl.*

Wenn man eine Bromchloroformlösung zu einer Chloroformlösung des Methylisocarbostyryls bis zu bleibender Gelbfärbung in der Kälte hinzufügt, so ist ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver vom Schmp. 120° abgeschieden, welches seiner Zersetzlichkeit wegen nicht umkrystallisirt wurde und ohne Zweifel das Dibromid, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NOBr<sub>2</sub>, darstellt. Mit Kalilauge oder zweckmässiger mit reinem Wasser gekocht, verwandelt es sich unter Verlust von Bromwasserstoff in einen weissen Körper, welcher aus verdünntem Alkohol in hübschen Nadeln krystallisirt und getrocknet einen papierähnlichen Filz bildet. Sein Schmp. liegt bei 132°.

Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>BrNO.

Procente: Br 33.61.  
Gef. » » 33.59.

*Isocumarin und seine Spaltungsproducte.*

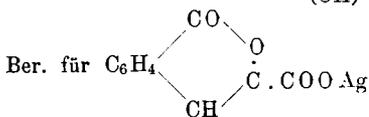
Beim Erhitzen der Isocumarincarbonsäure tritt ein an rohes Isocumarin erinnernder Geruch auf; es mögen sich also Spuren dieses Körpers dabei bilden — eine Darstellungsmethode ist aber nicht darauf zu gründen.

Auch beim Erhitzen der Oxydihydroisocumarincarbonsäure mit Salzsäure entstehen neben Isocumarincarbonsäure<sup>2)</sup> sehr geringe Mengen von Isocumarin, welche der sauren Flüssigkeit durch Aether entzogen werden können.

In reichlicher Menge entsteht Isocumarin durch trockne Destillation von isocumarincarbonsaurem Silber.

Zur Darstellung dieses Salzes neutralisirt man die Lösung der Säure unter Kühlung mit reiner Natronlauge und fügt die berechnete Menge (1 Mol.) Silbernitrat hinzu. Wenn man einen Ueberschuss von letzterem vermeidet, wird das als weisser, flockiger Niederschlag ausfallende Salz während des Filtrirens nicht rothbraun. Nachdem es mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet war, wurde es analysirt:

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \text{COOAg} \\ \text{CH} : \text{C} \cdot \text{COOAg} \\ (\text{OH}) \end{matrix}$  : Procente: Ag 51.18.

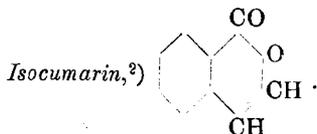


Procente: Ag 36.36.  
Gef. » » 38.20.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 47, 37.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 896.

Die Oeffnung des Lactonringes lässt sich also nahezu — wenn auch nicht ganz — vermeiden. Aehnliche Erfahrungen machten auch Bamberger und Kitschelt <sup>1)</sup> bei der Analyse des Bleisalzes.



Das scharf getrocknete Silbersalz wurde mit dem doppelten Gewicht Thonkachelpulver gemischt und in Portionen von je 2.5 g des Salzes aus kleinen Glasretörtchen bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur destillirt. Die Operation im Vacuum vorzunehmen (wie es anfangs geschah), bringt keine wesentlichen Vortheile.

Das übergelassene Oel — stark nach Benzaldehyd riechend und von saurer Reaction — erstarrt sehr bald krystallinisch. Man nimmt es mit Aether auf und schüttelt es erst mit Sodalösung, dann mit Natriumbisulfit durch. Der ätherische Rückstand ist reines Isocumarin; er destillirt vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb eines Grades und erstarrt zu einer glänzend weissen Krystallmasse. Die Ausbeute beträgt 45 pCt. der angewendeten Säure.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_2$ .

Procente: C 73.98, H 4.11.  
Gef. » » 74.09, » 4.12.

Die Reinigung mit Bisulfit ist unerlässlich, um kleine Mengen von Benzaldehyd zu entfernen; ohne dieselben ergab sich stets ein Plus im Kohlenstoffgehalt von 1—1.3 pCt.

Isocumarin schmilzt bei  $47^{\circ}$  und siedet bei  $285$ — $286^{\circ}$  (Druck = 719 mm; Thermometer im Dampf) — indess nicht ganz unzersetzt, denn die reine Substanz zeigt nach der Destillation deutlichen Geruch nach Benzaldehyd.

Es löst sich spielend leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol; beim Verdunsten des letzteren krystallisirt es in glänzenden, durchsichtigen Tafeln. Man krystallisirt es zweckmässig aus wässrigem Methylalkohol um. Wasser nimmt es in der Kälte äusserst wenig und auch kochend nur spärlich auf. Mit Dampf ist es leicht flüchtig. Seine alkoholische Lösung entfärbt sodahaltiges Permanganat nach wenigen Minuten.

Es ist ohne Geruch, aber von bitterem Geschmack.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1142.

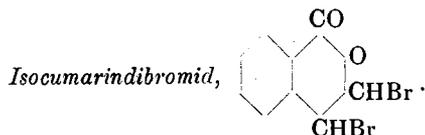
<sup>2)</sup> Ich habe das Isocumarin schon im Sommer 1892 mit Herrn Dr. Kitschelt dargestellt. Nach dem Fortgang des letzteren wurde die Untersuchung mit Herrn Frew fortgesetzt.

Die neben Isocumarin gebildete und durch Sodalösung entfernte Säure erwies sich als Phtalsäure<sup>1)</sup>. Sie wurde als solche, als Anhydrid und durch Analyse identificirt:

Analyse: Ber. für  $C_8H_6O_4$ .

Procente: C 57.83, H 58.14.

Gef. » » 3.61, » 3.77.



14 Th. Isocumarin werden in 16 Th. Brom — beide Substanzen in Schwefelkohlenstoff gelöst — eingetragen; nach einer Stunde beginnt die Ausscheidung von Krystallen; nach einem Tage ist sie vollendet.

Das Dibromid bildet mikroskopische, stark glänzende, anscheinend rhombische Pyramiden vom Schmp. 135°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8Br_2O_2$ .

Procente: Br 52.28.

Gef. » » 51.73.

#### *Die Umwandlung von Isocumarin in Isocarbostyryl*

vollzieht sich in fast quantitativer Weise, wenn man ersteres (0.2 g) mit alkoholischem Ammoniak (5 ccm) einige Stunden auf 120—130° erhitzt. Der Rohrinhalt war mit kleinen Nadeln erfüllt, welche mit wenig Alkohol gewaschen bei 209° schmolzen und auch im Uebrigen alle von Bamberger und Kitschelt angegebenen Eigenschaften des Isocarbostyryls zeigten<sup>2)</sup>. Durch Eindampfen des alkoholischen Filtrats liess sich eine weitere Menge gewinnen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7NO$ .

Procente: N 9.65.

Gef. » » 9.76.

Dieselbe Wirkung erreicht man mit wässrigem Ammoniak bei einer Temperatur von 150—160°. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen einer (ungereinigt) bei 165° schmelzenden, wegen Substanzmangel nicht untersuchten Säure. Bei 100° wird Isocumarin durch wässriges Ammoniak nicht in Isocarbostyryl umgewandelt.

#### *Die Einwirkung von Alkalien auf Isocumarin*

vollzieht sich äusserst schnell; mit Kalilauge oder auch schon mit Sodalösung übergossen, geht es bereits bei gelindem Erwärmen mit

<sup>1)</sup> Sie scheint während der Destillation des Silbersalzes in ziemlich constantem Verhältniss zum Isocumarin gebildet zu werden. So wurden einmal auf 10 g des letzteren 0.86 g der Säure erhalten; in einem anderen Fall auf 18.2 g Isocumarin 1.7 g Phtalsäure.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1145.

intensiv gelber Farbe in Lösung und zeigt nun die Fähigkeit, ammoniakalische Silbersolution in der Kälte und Febling'sche Lösung in der Wärme zu reduciren.

Wegen der Empfindlichkeit gegen alkalische Medien (Gelbfärbung) empfiehlt sich folgende Darstellungsmethode der dabei entstehenden Säure: Kleine Mengen von Isocumarin (etwa 0.25 g jedesmal) werden in circa 50° warmem Wasser in Reagenzgläsern suspendirt und nach Zugabe verdünnter Sodalösung unter beständigem Schütteln so lange schwach erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit wird nun schnell abgekühlt, zur Entfernung von etwas unangegriffenem Isocumarin ausgeäthert und angesäuert; die Anhydro-*o*-oxyvinylbenzoësäure scheidet sich in voluminösen, gelblichen Krystallflocken aus, deren Menge nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen 110 pCt. beträgt, während sich 116 berechnen.

Zur Reinigung wird sie aus verdünntem Alkohol (30—40 pCt.) oder aus Alkohol-Benzol umkrystallisirt; aus ersterem erscheint sie in mikroskopischen weissen Nadelchen, aus letzterem in kleinen Tafeln. Sie schmilzt constant bei 183—184°. Alkohol nimmt sie spielend leicht, Benzol schwer und Wasser äusserst wenig auf.

Alkalien und Alkalicarbonate lösen die farblose Säure zu einer citronengelben Flüssigkeit, welche die bereits erwähnten reducirenden Eigenschaften besitzt. Die alkalische Lösung färbt sich nicht mit Diazosulfanilsäure und die alkoholische nicht mit fuchsinschwefeliger Säure. Phenylhydrazin erzeugt bei Gegenwart von Natriumacetat einen amorphen Niederschlag, welcher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_5$ .

Procente: C 69.68, H 4.51.

Gef. » » 70.01, 69.89, » 4.52, 4.61.

Silbersalz,  $C_{18}H_{12}O_5Ag_2$ , fällt aus der mit reiner Natronlauge neutralisirten Säurelösung als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich beim Kochen mit Wasser schwärzt. Er wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: C 41.22, H 2.29, Ag 41.22.

Gef. » » 40.62, 41.51, » 2.53, 2.59, » 40.83.

Kupfersalz,  $C_{18}H_{12}O_5Cu$ , krystallinischer erbsengrüner Niederschlag; löst sich in heissem Wasser mit grüngelber Farbe auf. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Ber. Procente: Cu 16.98.

Gef. » » 16.91.

Bleisalz,  $C_{18}H_{12}O_5Pb$ , weisse krystallinische Flocken<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. Procente: Pb 40.08.

Gef. » » 40.71.

<sup>1)</sup> Andere Salze sind in der Dissertation von Hrn. Frew beschrieben.

*Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäureanhydrid*,  $C_{18}H_{12}O_4$ ,

wird als schön krystallinischer Körper durch mehrstündiges Erhitzen der eben beschriebenen Säure (1 Th.) mit verdünnter Salzsäure (8 Th. conc. Säure und 8 Th. Wasser) auf 150—160° erhalten. Der Rohrinhalt enthält das Einwirkungsproduct in fast analysenreinem Zustand. Es schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 234—235°. Aus 1 g Säure entstehen etwa 0.8 g des Anhydrids.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}O_4$ .

Procente: C 73.97, H 4.11.

Gef. » » 73.68, » 4.14.

Raoult'sche Moleculargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Phenol. Constante = 74.

Moleculargewicht: Ber. 292, Gef. 287—258—275.

Das Anhydrid krystallisirt aus langsam erkaltendem Alkohol in Büscheln weisser Nadelchen. In Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig ist es auch in der Hitze schwer löslich. Wasser nimmt es selbst kochend nur spärlich auf.

Alkalien lösen es in der Kälte gar nicht, bei Siedetemperatur nur allmählich; kochende, verdünnt alkoholische Kalilauge aber löst es rasch mit gelber Farbe, die Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäure zurückbildend, welche beim Ansäuern ausfällt und, nachdem sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt ist, alle oben angegebenen Eigenschaften zeigt.

Die Anhydrisirung der letzteren kann ausser durch hoch erhitzte Mineralsäuren auch durch (halbstündiges) Kochen mit Essigsäureanhydrid bewirkt werden; nachdem der Ueberschuss des letzteren weggekocht ist, bleibt der Körper  $C_{18}H_{12}O_4$  als Oel zurück, das beim Reiben mit dem Glasstab erstarrt und — wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt — bei 234—235° schmilzt.

*Das Imid der Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäure*,  $C_{18}H_{12}O_3:NH$ 

entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Anhydrids,  $C_{18}H_{12}O_4$ , mit alkoholischem Ammoniak auf 170° und findet sich im erkalteten Rohr in glänzenden, gelben Krystallen abgeschieden, welche durch Krystallisation aus kochendem Alkohol auf den constanten Schmelzpunkt von 285° gebracht werden.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}O_3N$ .

Procente: C 74.22, H 4.47, N 4.81.

Gef. » » 73.98, » 4.69, » 4.91.

Das Imid ist in kochendem Benzol, Aether und Chloroform sehr schwer, in kochendem Alkohol ziemlich schwer und in kochendem Wasser oder in conc. Salzsäure kaum löslich; leicht aber wird es von Eisessig aufgenommen. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen, gelblich-weissen Nadeln, welche auf Thon zu einer seidenglänzenden Masse eintrocknen.

Verdünnte Natronlauge löst es leicht; die mit Salpetersäure neutralisirte Flüssigkeit giebt mit den verschiedensten Metallsalzlösungen Fällungen, welche von Hrn. Frew näher beschrieben sind. Das Silbersalz des Imids, ein citronengelber, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}O_3NAg$ .

Procente: Ag 27.13.

Gef. » » 27.68.

Erhitzt man Anhydro-*o*-oxyvinylbenzoësäure einige Stunden mit alkoholischem Ammoniak auf  $170^{\circ}$ , so erhält man dieselbe grösstentheils unverändert zurück; ein gleichzeitig in sehr geringer Menge entstehendes Einwirkungsproduct scheint mit obigem Imid identisch zu sein.

*Die Oxydation der Anhydro-*o*-oxyvinylbenzoësäure*

lieferte — gleichviel ob mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit alkalischem Permanganat ausgeführt — in beiden Fällen lediglich Phtalsäure.

*Die Einwirkung schmelzenden Kalis auf Anhydro-*o*-oxyvinylbenzoësäure* führt zu einer Säure, deren Constitution uns unbekannt ist.

Die feingepulverte Substanz wurde in kleinen Portionen in das zehnfache Gewicht Kaliumhydroxyd eingetragen, welches in möglichst wenig Wasser gelöst war. Die Schmelze wurde so lange auf der Temperatur  $180$ — $200^{\circ}$  erhalten, bis das anfangs auf der Oberfläche schwimmende, braune Oel unter Gasentwicklung verschwunden war und sich in der Schmelze wieder gelbe Flocken ausgeschieden hatten. Beim Ansäuern der gelbgefärbten Lösung des Tiegelinhalts fiel ein voluminöser, gelblicher Niederschlag aus, welcher in Baryumhydrat gelöst und nach Entfernung überschüssiger Base mittels Kohlensäure durch Ansäuern wieder abgeschieden wurde. Die so gewonnene Säure schmolz nach mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol constant bei  $189^{\circ}$ . Eine direct aus Alkohol umkrystallisirte Säure übrigens ebenso.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}O_4$ .

Procente: C 71.64, H 4.48.

Gef. » » 71.98, 71.84, » 4.86, 4.98.

Ein Titrationsversuch zeigte, dass keine Lactonsäure vorlag:

0.1230 g wurden in alkoholischer Lösung mit  $\frac{1}{10}$  Normalkali titirt. Verbraucht 9.15 ccm, berechnet für eine Säure  $C_{14}H_{10}(COOH)_2$ : 9.17 ccm. Dann wurde ein Ueberschuss des Alkalis zugesetzt, einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und in der Wärme mit  $\frac{1}{10}$  Normalsäure zurücktitirt. Es zeigte sich, dass keine neuen Mengen Alkali ver-

braucht waren. Die Säure  $C_{16}H_{12}O_4$  ist auf Grund dieses Versuchs als zweibasisch zu betrachten.

Sie ist leicht in Alkohol löslich und krystallisirt auf Wasserzusatz in mikroskopischen weissen Nadeln aus.

Sie reducirt ammoniakalische Silber-, nicht aber Fehling'sche Lösung.

In Soda gelöst entfärbt sie Permanganat augenblicklich.

Silbersalz,  $C_{14}H_{10}(COOAg)_2$ , fällt als weisser krystallinischer Niederschlag aus.

Analyse: Ber. Procente: C 39.83, H 2.08, Ag 44.81.

Gef. » » 39.94, » 2.16, » 44.47, 44.48.

Das Silbersalz wurde der trocknen Destillation unterworfen, in der Hoffnung, dass dieselbe Aufklärung über die Natur der Säure bringen würde. Das war leider nicht der Fall. Das erhaltene Sublimat — schöne lange Nadeln vom Schmp.  $126^0$  — war leicht löslich in Alkohol, gab in ätherischer Lösung kein Additionsproduct mit Brom und liess beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Permanganat keinen Benzaldehydgeruch erkennen; es war also kein Stilben. Wir verfügten über zu wenig Material, um die Natur dieses schönen Körpers enträthseln zu können.

Diäthylester,  $C_{14}H_{10}(COOC_2H_5)_2$ , durch mehrstündiges Erwärmen des Silbersalzes mit der berechneten Menge in Aether gelösten Jodäthyls dargestellt, hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als dickflüssiges Oel. Unser Substanzvorrath reichte gerade für eine Analyse:

Ber. Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 74.27, » 6.57.

Versuche, diese Säure durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor in Orthoäthylbenzoësäure überzuführen, verliefen resultatlos.

Im schwefelsauren Filtrat der Säure von der Formel  $C_{16}H_{12}O_4$  liessen sich sehr geringe Mengen von Ameisensäure nachweisen.

Ueber ein Nitroderivat des Isocumarins und über Thioisocumarin — beides schön krystallisirende Körper — findet man in der Dissertation des Hrn. Frew nähere Angaben.