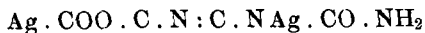


Ein vollständig abgesättigtes Silbersalz der Formel



würde 61.89 pCt. Silber verlangen.

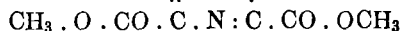
Demgemäss war zu erwarten, dass ein aus dem erhaltenen Silbersalz dargestellter Ester noch befähigt sein musste, sich weiterhin mit stark basischen Metallen, vermuthlich auch mit Silber zu verbinden.

Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Wird das feingepulverte Silbersalz in viel Methylalkohol suspendirt und mit überschüssigem Methyljodid am Kühler gekocht, so hinterbleibt beim Verdunsten der vom Jodsilber abgesaugten Lösung eine glasige gelbliche Masse, welche beim Verrühren mit Wasser fest wird und durch Umkrystallisiren aus nicht zu viel siedendem Wasser in Form eines mikrokrystallinischen weissen Pulvers gewonnen wird.

Die Lösung dieser Verbindung giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine gelbe Fällung eines amorphen Silbersalzes.

Vermuthlich wird die Behandlung dieses Salzes mit Methyljodid zu dem vierfach methylirten Ester,



führen.

Ueber diesen Ester und die weiteren Resultate der Untersuchung hoffe ich bald weiter berichten zu können.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

### 399. J. Herzig: Ueber die Aetherificirung der aromatischen Hydroxylgruppe.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Diese kurze Notiz ist veranlasst durch die interessanten Beobachtungen von V. Meyer und Sudborough<sup>1)</sup> über das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren und soll auf wenn auch entfernt analoge Fälle bei den aromatischen Oxysäuren aufmerksam machen. Die genannten Forscher haben gefunden, dass das Hydroxyl sich verschieden verhält von den anderen substituierenden Atomen und Gruppen und bemerken zugleich, dass die Salicylsäure unter den substituirten Benzoësäuren insofern eine Ausnahmstellung einnimmt, als sie in der Kälte nur 50 pCt. Ester liefert. Ich möchte nun daran

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1580.

erinnern, dass bei der Salicylsäure auch umgekehrt die Carboxylgruppe retardirend auf die Aetherificirung des Hydroxyls mittels Kalihydrat und Jodalkyl zu wirken scheint. Es liegt hier eine Beobachtung von Fölsing<sup>1)</sup> vor, die ich bestätigen kann. Unter Verhältnissen, die bei anderen Oxysäuren die Alkylsäuren liefern, bekommt man bei der Salicylsäure einen Ester, der verseift wieder Salicylsäure und nicht Alkylsalicylsäure liefert. Einen ähnlichen, aber noch interessanteren Fall habe ich beim Studium des Fisetols<sup>2)</sup> zu beobachten Gelegenheit gehabt und auch seiner Zeit publicirt. Bei der Oxydation dieses Körpers erhielt ich nämlich eine monoäthylirte Resorcyl- und eine Monoäthylresorcylglyoxylsäure. Die freie Hydroxylgruppe steht in beiden Körpern zur Carboxylgruppe in der Orthostellung. Der Versuch, mit Kalilauge und Jodäthyl die vollkommen äthylirte Säure darzustellen, lieferte bei der Monoäthylresorcylsäure einen Ester, der verseift die ursprüngliche Säure ergab, während bei der Monoäthylresorcylglyoxylsäure der Aethylester der Diäthylresorcylglyoxylsäure erhalten wurde. Es erinnert dies *mutatis mutandis* an den von Meyer und Sudborough beschriebenen Fall von der Mesitylameisen- und Mesitylglyoxylsäure.

Es wäre voreilig, wenn man schon jetzt auf Grund dieser drei Beobachtungen irgend welche Schlüsse ziehen oder Regeln abstrahiren wollte. Jedenfalls scheint es, als ob Carboxyl und Hydroxyl in der Orthostellung sich gegenseitig, wenn auch keineswegs quantitativ, an der Aetherification hindern würden, und der Zweck dieser Zeilen ist nur der, die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf diese und ähnliche Fälle zu lenken.

Dass aber diese Thatsachen eines inneren Grundes nicht entbehren, beweist schon der Umstand, dass die Carbonylgruppe eine ähnliche Wirkung ausübt auf die Aetherificirung der Hydroxylgruppe in der Orthostellung. Derartige Beobachtungen habe ich zuerst beim Quercetin<sup>3)</sup> und Euxanthon<sup>4)</sup> gemacht und weiterhin hat v. Kostanecki<sup>5)</sup> gezeigt, dass dies auch bei vielen anderen Oxyxanthonderivaten der Fall ist. Gleichzeitig haben v. Kostanecki und Dreher nachgewiesen, dass dabei immer nur die zur Carbonylgruppe in der Orthostellung befindliche Hydroxylgruppe in Betracht kommt.

Endlich möchte ich noch auf eine Erfahrung zu sprechen kommen, die ich erst vor kurzer Zeit zu machen Gelegenheit hatte.

Die theilweise alkylirten Oxyxanthone, welche sich bis jetzt nur schwierig oder gar nicht weiter ätherificiren lassen, haben die gemein-

<sup>1)</sup> Dissertation (Freiburg, 1884).      <sup>2)</sup> Monatshefte f. Chemie 1893, 39.

<sup>3)</sup> Monatshefte f. Chem. 1884, 72.      <sup>4)</sup> Monatshefte f. Chem. 1891, 161.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 71. Monatshefte 1891, 205 u. 318 1892. Januarheft dieser Berichte 26, 2902.

same Eigenschaft, dass das Hydroxyl durch die Acetylierung nachweisbar ist. Ich habe nun in den letzten Wochen gefunden, dass das Aethylquercetin auch diese Eigenschaft vollkommen verliert, wenn zwei Bromatome in das Molekül eintreten. Im Dibromtetraäthylquercetin ist das Hydroxyl weder durch Alkylieren noch durch das Acetylieren nachweisbar. Das Studium dieser Verhältnisse möchte ich mir hiermit vorbehalten haben. Ich gedenke vorerst das von mir dargestellte gelbe Monoäthyleuxanthon und weiterhin die Salicylsäure in den Kreis meiner Betrachtungen zu ziehen.

#### 400. H. v. Pechmann und L. Seeberger:

##### Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *s*-Benzoylphenylhydrazin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.

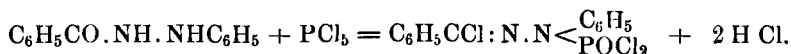
(Eingegangen am 25. Juli.)

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *s*-Benzoylphenylhydrazin erhält man ausser dem kürzlich beschriebenen Imidchlorid<sup>1)</sup> des letzteren eine Reihe von Verbindungen als Nebenproducte, welche etwas näher untersucht und dabei grösstentheils als benzoylirte Hydrazide der Phosphorsäure identificirt wurden.

Die folgenden Zeilen enthalten eine kurze Uebersicht dieser Verbindungen.

*s*-Benzoylphenylhydrazin wird mit etwas mehr als der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid (ca. 1 Mol.) im Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt.

Da bei dem Vorgang fast kein Phosphoroxychlorid entsteht, so verläuft die Hauptreaction wahrscheinlich unter Bildung eines substituirten Amidchlorides der Phosphorsäure, dessen Isolirung indessen nicht gelungen ist:



Dem syrpförmigen, häufig dunkelgefärbten Reactionsproduct wird durch heissen Aether das Chlorid entzogen, wobei etwas Phosphorpentachlorid und Dibenzoylphenylhydrazin ungelöst zurückbleiben.

Während die ätherische Lösung durch Zersetzung mit Wasser lediglich *s*-Benzoylphenylhydrazin zurückliefert, können aus ihr zum Theil durch längeres Stehenlassen, zum Theil durch Einwirkung von Alkohol wenigstens sechs durch Krystallisationsvermögen ausge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 322.