

Darstellung der Phtalaldehydsäure mittels Bisulfit.

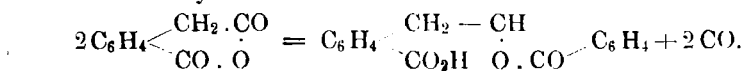
Man kann sowohl die Phtalonsäure direct oder nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat mit einer concentrirten Lösung von Bisulfit auf dem Wasserbad erwärmen, zur Trockne eindampfen und dann nach dem Ansäuern die gebildete Phtalaldehydsäure mit Aether ausziehen; es wurden so Ausbeuten von 55—60 pCt. erhalten. 10 g wasserfreie Phtalonsäure, 55 ccm Natriumcarbonatlösung von 10 pCt. und 30 ccm Natriumbisulfitlösung gaben 4.5 g Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkt 96°; theoretisch könnten 7.7 g entstehen. Etwas besser wurde die Ausbeute und stieg auf 63—65 pCt. durch vorheriges Darstellen des Natriumsalzes. 10 g wasserfreie Phtalonsäure wurden mit einer Natriumcarbonatlösung, welche 5.5 g CO_3Na_2 enthielt, zur Trockne gedampft und das Salz in 40—50 ccm einer auf 60° erwärmten Bisulfitlösung von 40 pCt. SO_3NaH eingetragen. Man dampft zur Trockne, macht sauer, zieht mit Aether aus und erhält direct eine Phtalaldehydsäure von ungefähr 96° Schmelzpunkt, während die mittels Anilin erhaltene nach Angabe des Patents, wie wir bestätigen können, etwas tiefer schmilzt (87—88°). Nach welcher Methode die besseren Ausbeuten erzielt werden, könnte nur durch eine grössere Zahl vergleichender Versuche festgestellt werden. Bei Wiederholung des oben erwähnten Patents erhielten wir 72—73 pCt. der theoretischen Ausbeute, doch war die Säure, wie angegeben, nicht ganz so rein.

70. C. Graebe und F. Trümpy: Ueber Homophtalsäure (Phenäthylsäure-methylsäure-1,2).

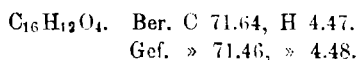
(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Phtalonsäure lässt sich leicht und mit fast quantitativer Ausbeute durch Jodwasserstoff in Homophtalsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$, verwandeln und bildet also das beste Ausgangsmaterial, um letztere darzustellen. Da die angewandte Jodwasserstoffsäure zurückgewonnen werden kann, so ist diese Methode auch die billigste. Die Reduction der Phtalonsäure gelingt sowohl mit kleinen wie mit grösseren Mengen gleich gut. Folgende Verhältnisse haben sich als zweckmässig erwiesen. 10 g Phtalonsäure, 2 g rother Phosphor, 12 ccm Jodwasserstoffsäure von 1.67 spec. Gewicht und 3 ccm Wasser werden während 3—4 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt (benutzt man krystallisirte Phtalonsäure, so nimmt man 11.6 g Säure und nur 1 ccm Wasser). Die Masse wird nach etwa zwei Stunden dickflüssig und die Homophtalsäure beginnt sich auszuscheiden. Sowie die obige Zeit ver-

strichen ist, fügt man zu der heissen Lösung 15—18 ccm Wasser, kocht, bis alle Säure sich gelöst hat, und filtrirt heiss, am besten mittelst Warmwassertrichter. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Homophtalsäure sofort rein aus. Die Mutterlauge zieht man mit Aether aus; dieser letztere Theil kann noch etwas unveränderte Phtalonsäure enthalten, von der sie leicht durch Erwärmen mit sehr wenig Wasser zu trennen ist. Aus der Lösung, welche die Jodwasserstoffsäure neben Phosphorsäure und phosphoriger Säure enthält, gewinnt man erstere zurück. Die Ausbeute an Homophtalsäure betrug gegen 95 pCt. Durch Schmelzpunkt und Analyse wurde constatirt, dass die so erhaltene Säure rein ist. Wird die Homophtalsäure auf ungefähr 190° erhitzt, so geht sie, wie W. Wislicenus fand, in Anhydrid über; erhitzt man dann etwas höher, auf 210—230°, so tritt von neuem Gasentwicklung ein, und es bildet sich fast quantitativ Hydrodiphtallactonsäure. Der Gewichtsverlust von Homophtalsäure, welche auf 230° erhitzt worden war, betrug 24.5 pCt., während der Bildung von Hydrodiphtallactonsäure 25.5 pCt. entsprechen. Das zuerst gebildete Anhydrid der Homophtalsäure spaltet hierbei Kohlenoxyd ab.

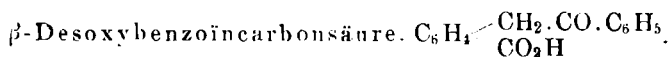


Der Rückstand schmilzt ohne weitere Reinigung bei 195—198°, löst sich vollkommen in Natriumcarbonat und entspricht in allen Eigenschaften der von J. Wislicenus entdeckten Hydrodiphtallactonsäure.



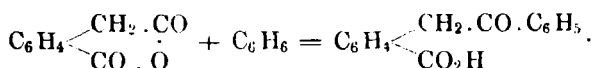
Da bei der Reduction der Phtalsäure nur 5 pCt. Hydrodiphtallactonsäure erhalten werden, so liefert die Bildung derselben aus Homophtalsäure eine bequemere Darstellungsmethode.

Der Umstand, dass beim Erhitzen das Homophtalsäureanhydrid leicht weiter zerfällt, erklärt auch, warum beim Schmelzen der Säure W. Wislicenus einen etwas grösseren Wasserverlust fand, als der Anhydridbildung entspricht. Daher wird auch, entsprechend den Angaben dieses Chemikers, das reine Anhydrid am besten durch Behandeln der Säure mit Acetylchlorid dargestellt.

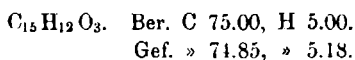


Die Friedel-Craft'sche Condensation von Phtalsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ist bisher nicht auf die Homophtalsäure ausgedehnt worden. Es erschien uns interessant zu untersuchen, ob das Anhydrid dieser Säure eine ähnliche Reaction liefert und mit welchem der beiden Carbonylgruppen des Homophtalsäure-

anhydrids die Ketonbildung erfolgt. Unsere Versuche zeigen, dass Homophthalsäureanhydrid sich genau so wie Phtalsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verbindet und dass diese mit dem Carbonyl der längeren Seitenkette sich vereinigen. Bei Anwendung von Benzol entsteht die zuerst von Gabriel dargestellte β -Desoxybenzoïncarbonsäure.



Man erhitzt 10 g Homophthalsäureanhydrid mit 100 g Benzol und 12 g Aluminiumchlorid während 3 Stunden am aufsteigenden Kühler, fügt Wasser und etwas Salzsäure hinzu und destillirt das Benzol mit Wasserdampf ab. Nach dem Abkühlen scheidet sich der grösste Theil der gebildeten Säure aus. Dieselbe wurde nach dem Auswaschen mit etwas Natriumcarbonatlösung gekocht, wobei sich etwas der Säure beigemengtes Isobenzalphtalid, welches wohl durch weitere Einwirkung des Chloraluminiums entstanden ist, gleichfalls löst. Die mit Salzsäure wieder ausgefällte Säure wurde aus Alkohol krystallisirt.



Den Eigenschaften nach entspricht das Condensationsproduct, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$, vollkommen der β -Desoxybenzoïncarbonsäure von Gabriel. Bei 140° beginnt sie weich zu werden und wird bei raschem Erhitzen bei ungefähr 160° flüssig; bei etwas höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Bildung von Isobenzalphtalid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$,

ein. Die nach unserer Methode erhaltene β -Desoxybenzoïncarbonsäure verlor beim Erhitzen auf 200° 7.7 pCt. an Gewicht; dem Uebergang in Isobenzalphtalid entspricht 7.5 pCt. Der Rückstand löste sich nicht in kalter Natriumcarbonatlösung und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 90° ; nach Gabriel liegt der Schmelzpunkt des Isobenzalphtalids bei $90-91^\circ$. Beim Erwärmen gleicher Moleküle der Säure und Phosphorchlorid wurde dasselbe Isobenzalphtalid gebildet. Durch Eindampfen obiger Säure mit Ammoniak erhielten wir, neben unveränderter Säure, das bei $194-195^\circ$ schmelzende Isobenzalphtalimidin.

Genf, Universitätslaboratorium.