

Die vorstehenden Versuche wurden ursprünglich ausgeführt, um einen Boden zu gewinnen für das Verständniss der Reaction zwischen Benzaldehyd, Acetyloxyd und Luftsauerstoff. Offenbar stützen dieselben die Ansicht von Nef<sup>1)</sup>, wonach Hydroperoxyd als Zwischenstoff auftritt und dieses dann mit dem Acetyloxyd reagirt. Inzwischen ist von Haber und Brau<sup>2)</sup> Hydroperoxyd bei der Oxydation des Benzaldehyds direct nachgewiesen worden. An der Baeyer-Bodländer'schen Erklärung<sup>3)</sup> war der Umstand unbefriedigend, dass die Benzopersäure, welche als Zwischenstoff angenommen wurde, stets nur in so minimaler Concentration im Reaktionsgemisch anwesend sein kann, dass sie kaum Reactionen, bei denen sie verzehrt wird, eingehen dürfte. Denn offenbar hat die Benzopersäure bereits in mässiger Concentration ein höheres Oxydationspotential als Luftsauerstoff, wird sich also aus diesem und dem Aldehyd nur spurenweise bilden können.

München, Kgl. techn. Hochschule.

### 553. Paul Onnertz: Ueber einige Umwandlungsproducte aus den beiden Nitrophtalsäuren.

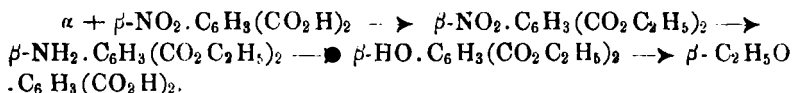
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. October 1901.)

#### A) Aus $\beta$ -Nitrophtalsäure.

##### Darstellung des $\beta$ -Aethoxyphthalsäureanhydrids.

Ich habe das genannte Anhydrid, von der Phtalsäure ausgehend, über folgende Zwischenstufen gewonnen:



Zur Trennung der beiden Nitrophtalsäuren wurde nach Miller ihr verschiedenes Verhalten bei der Esterification verwerthet, nur dass ich Letztere nicht durch Salzsäuregas, sondern nach dem Vorgange von E. Fischer durch Schwefelsäure bewirkte und dabei wie folgt verfuhr: Die nach dem Abfiltriren der (schwer löslichen)  $\alpha$ -Säure entfallene Mutterlauge, welche neben Pikrin- $\beta$ -Nitrosäure und  $\alpha$ -Säure wesentlich  $\beta$ -Nitrosäure enthält, wird zur Staubrockne verdampft,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 298, 280.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 89.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1582 [1900] und Bodländer, Ueber langsame Verbrennung, S. 470.

der Rückstand (200 g) mit absolutem Alkohol (400 g) und concentrirter Schwefelsäure (40 g) fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht und die erkaltete Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich das Gemisch der beiden Ester als wasserhelles Oel abscheidet. Dasselbe wird abgehoben, mit Sodalösung ausgeschüttelt und das jetzt noch zurückbleibende Oel mit Aether extrahirt. Es erstarrt schliesslich nach dem Verdampfen des Aethers zu einer harten Krystallmasse. Ausbeute: 95 g  $\beta$ -Nitrophtalsäureester aus 200 g Phtalsäure, d. i. 48 pCt. der Theorie.

Die Reduction zum Aminoester und dessen Umwandlung in den  $\beta$ -Oxyphthalsäureester wurde nach Baeyer<sup>1)</sup> vorgenommen.

Zur Gewinnung der  $\beta$ -Aethoxyphthalsäure kocht man den  $\beta$ -Oxyester (50 Theile) mit der berechneten Menge Natriumäthylat (5 Theile) und Jodäthyl (35 Theile) 3 Stdn. am Rückflusskühler. Der gebildete Aethoxyester  $C_2H_5O.C_6H_3(CO_2C_2H_5)_2$  wird dann durch einhalbstündiges Erwärmen mit der äquimolekularen Menge alkoholischer Natronlauge verseift und der Alkohol soweit als möglich abdestillirt. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, fällt durch Salzsäure die freie  $\beta$ -Aethoxy-Säure aus und krystallisirt sie aus Wasser um. Wie auch Fritsch<sup>2)</sup> angiebt, der sie aus Aethoxyphthylmetylimid erhalten hat, krystallisirt sie mit 1 Mol. Wasser in zugespitzten Plättchen, verliert bei 100° das Wasser, schmilzt bei 163° und giebt beim Erhitzen das Anhydrid vom Schmp. 80°. Die Ausbeute an  $\beta$ -Aethoxyphthalsäure beträgt etwa 50 pCt. des angewandten Oxyesters, d. i. 52 pCt. der Theorie.

Im Ganzen wurden nach dem beschriebenen Verfahren aus 800 g Phtalsäure 80 g  $\beta$ -Aethoxyphthalsäureanhydrid erhalten.

#### I. $\beta$ -Aethoxyphthalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid.

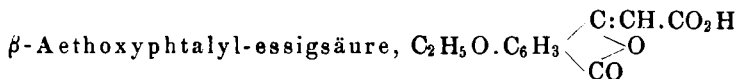
Man erhitzt je 5 g Anhydrid und wasserfreies Kaliumacetat mit 7 ccm Essigsäureanhydrid in einem Reagensglase auf 150° im Glycerinbade etwa 4–5 Minuten. Das erkaltete braune Reactionsproduct bildet, mit lauwarmem Wasser angerührt, einen gelben, körnigen Brei, der abgesaugt, erst mit warmem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus der 10-fachen Menge Eisessig umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheidet sich der neue Körper in kleinen, gelben, zu sternförmigen Kryställchen vereinigten Nadeln aus, die bei 246–248° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte 10, 1079 [1877].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 286, 25.

schwer löslich sind und durch ihre Löslichkeit in Ammoniak ihren Säurecharakter verrathen.

Der entstandene Körper ist wie erwartet



0.1540 g Subst.: 0.3468 g  $\text{CO}_2$ , 0.0612 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

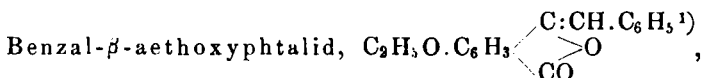
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Ber. C 61.53, H 4.27.

Gef. » 61.42, » 4.42.

Leider blieb die Ausbeute sehr schlecht, weil es sich trotz vielfacher Modificationen nicht vermeiden liess, dass ein grosser Theil des Gemisches verharzte.

In der Erwartung, dass die Condensation zwischen

II.  $\beta$ -Aethoxyphthalsäureanhydrid und Phenylessigsäure besser verlaufen würde, wurden je 10 g beider Substanzen mit etwa 0.3 g getrocknetem Natriumacetat gemischt und dann im Glycerinbade allmählich bis auf  $200^\circ$  erwärmt; es entwich Kohlensäure. Nach 6—7 Stdn. war die Kohlensäure-Entwicklung beendet und die ursprünglich hellgelbe Masse braunroth geworden. Man goss sie, nachdem sie sich auf etwa  $160^\circ$  abgekühlt hatte, unter Umrühren in dünnem Strahl in  $50^\circ$  warmen, 96-procentigen Alkohol, wonach sich beim Erkalten der klaren Lösung schön ausgebildete, prismatische Kryställchen abschieden, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp.  $133\text{—}134^\circ$  zeigten. Ausbeute 11 g. Das vorliegende



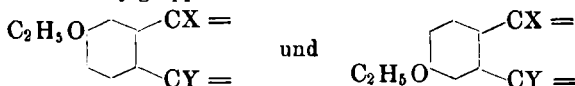
ist nicht in Wasser, schwer in Ligroin, besser in warmem Alkohol, Eisessig und Aether, leicht in kaltem Benzol, Chloroform und Essigester löslich.

0.1320 g Subst.: 0.371 g  $\text{CO}_2$ , 0.0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.58, » 5.30.

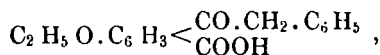
<sup>1)</sup> Für diese und die meisten der im Folgenden beschriebenen Verbindungen kommen zwei Constitutionsformeln in Betracht, die sich durch die Stellung der Aethoxylgruppe im Sinne der Formeln



unterscheiden. Eine Entscheidung zwischen beiden ist vorläufig nicht getroffen worden.

Beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbade giebt das Benzaläthoxyphthalid eine gelbbraune Lösung; aus ihr fällt eine gelbe, harzige Masse aus, welche nach mehrtägigem Stehen erhärtet und aus etwa 500 Theilen kochendem Wasser allmählich in weissen, feinen Prismen vom Schmp. 95—96° anschiesst. Die Substanz ist in Ligroin und kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser besser, in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Essigester, Benzol und Aether leicht löslich und als

(4- oder 5)-Aethoxy-desoxybenzoïn-(2)-carbonsäure,



zu bezeichnen.

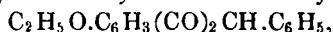
0.1278 g Sbst.: 0.3360 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.70, » 5.84.

Bei dem Versuch, die Umwandlung des Aethoxybenzylphthalids in die vorgenannte Säure durch Anwendung von alkoholischem Kali zu beschleunigen, zeigte sich, dass es partiell in

6-Aethoxy-2-Phenyl-1.3-Diketohydrinden<sup>1)</sup>,



umgelagert wird. Als nämlich 1 g Phthalid in Alkohol mit 2 ccm alkoholischer Kalilauge versetzt wurde, trat sofort eine intensive Röthung, die charakteristische Farbe der Alkalisalze der Diketohydrindenverbindungen, ein, und beim Abdampfen des Alkohols hinterblieben tiefroth gefärbte Oeltropfen, die sich in Wasser lösten. Salzsäure erzeugte einen gelben, harzigen, bald erhärtenden Niederschlag, der aus siedendem Alkohol in schönen, gelblichen Plättchen vom Schmp. 172° anschoss.

0.1328 g Sbst.: 0.3736 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.72, » 5.54.

Die Ausbeute betrug etwa 30 pCt. der theoretischen; sie lässt sich, wie zu erwarten war<sup>2)</sup>, erheblich verbessern, wenn man statt alkoholischer Kalilauge Natriumäthylat anwendet.

Digerirt man das Benzaläthoxyphthalid mit alkoholischem Ammoniak 3 Stdn. im Rohre bei 100°, dampft die gelbe Lösung zu einer Krystallmasse ein und krystallisirt diese aus wässrigem Alkohol um, so erhält man schön ausgebildete, rhombische Prismen, die bei 149—151° schmelzen. In Wasser ist der neue Körper nicht, in Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer, leichter in den anderen,

<sup>1)</sup> Zur Bezifferung vgl. Moschner, diese Berichte 33, 741 [1900].

<sup>2)</sup> S. Gabriel u. A. Neumann, diese Berichte 26, 951 [1896].

üblichen Mitteln löslich und besteht aus (4- oder 5-)Aethoxy-desoxybenzoïn-(2)-carbonsäureamid,  $C_2H_5O.C_6H_3(CO.CH_2.C_6H_5).CO.NH_2$ .

0.1390 g Subst.: 0.3666 g  $CO_2$ , 0.0778 g  $H_2O$ .  
 $C_{17}H_{17}O_3N$ . Ber. C 72.08, H 6.01.  
 Gef. » 71.92, » 6.22.

In Acetylchlorid löst es sich unter lebhafter Reaction und Gelbfärbung auf, indem es unter Wasserabspaltung in

Benzal- $\beta$ -äthoxyphtalimidin,  $C_2H_5O.C_6H_3$   $\begin{array}{l} C:CH.C_6H_5, \\ >NH \\ CO \end{array}$

übergeht, welches aus verdünntem Eisessig in hellgelben Blättern vom Schmp.  $160-162^\circ$  anschießt.

Ausbeute: 0.35 g aus 0.5 g Amid.

Das Imid ist nicht in Wasser, schwer in Aether und Ligroïn, besser in siedendem Alkohol, leicht in warmem Eisessig und Essigester löslich.

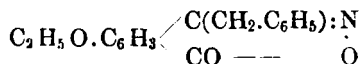
0.1532 g Subst.: 0.4312 g  $CO_2$ , 0.0800 g  $H_2O$ . — 0.1172 g Subst.: 5.4 ccm N ( $16^\circ$ , 756 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N$ . Ber. C 76.98, H 5.66, N 5.23.  
 Gef. » 76.77, » 5.80, » 5.34.

Verhalten der Aethoxydesoxybenzoïn-carbonsäure.

1. Gegen Hydroxylamin. 1 g der Säure wird in 24 ccm  $\frac{1}{6}$ -norm. Natronlauge gelöst, die Lösung mit 4 ccm norm. Hydroxylamin versetzt und dann ungefähr 10 Minuten gekocht. Beim Ansäuern fällt ein gelbbraunes Oel aus, das bei weiterem Kochen plötzlich zu einer blättrigen, harten Krystallmasse erstarrt. Sie schießt aus siedendem Alkohol in langen, durchsichtigen, prismatischen Tafeln vom Schmp.  $112^\circ$  an, welche nicht in Wasser und Ammoniak, sehr schwer in Ligroïn, etwas besser in Aether, leicht in heissem Alkohol, Eisessig, kaltem Benzol, Chloroform und Essigester löslich sind und das

Oximidolacton der Benzyl-(4- oder -5)-Aethoxyphenylketoxim-2-carbonsäure,



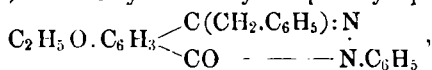
darstellen.

0.1854 g Subst.: 8.6 ccm N ( $20^\circ$ , 760 mm).  
 $C_{17}H_{15}O_3N$ . Ber. N 4.98. Gef. N 5.31.

2. Gegen Phenylhydrazin. Erwärmt man 1 g der in Alkohol gelösten Säure mit 1 ccm Phenylhydrazin und ein paar Tropfen Essigsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade und fügt dann heisses Wasser

bis zur beginnenden Trübung zu, so scheidet sich beim Erkalten ein bald erstarrendes hellgelbes Oel aus. Aus heissem Alkohol liefert es schwach gelbe Nadelchen vom Schmp. 126—127°, die aus

(6- oder 7)-Aethoxy-1-benzyl-3-phenyl-phthalazon,

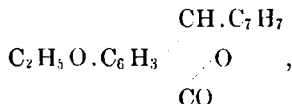


bestehen.

0.2237 g Sbst.: 15.8 ccm N (20°, 760 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 7.84. Gef. N 8.08.

3. Gegen Natriumamalgam. 15 g Benzalaethoxyphthalid wurden durch heisses wässriges Alkali gelöst, die Lösung auf 300 ccm mit Wasser verdünnt und 300 g mit 2½-proc. Natriumamalgam durchgeschüttelt. Wenn alles Natriumamalgam eingetragen ist, lässt man die Flüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln noch 5 Stunden stehen und giesst sie dann vom Quecksilber ab. Durch Ansäuern fällt die wenig beständige Oxysäure der Aethoxy-Toluylenhydrat-2-carbonsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , teigig aus; sie löst sich, einmal abgeschieden, nur theilweise wieder in Ammoniak und verliert ihre Ammoniaklöslichkeit vollends beim Erwärmen, indem sie unter Wasserabspaltung in Benzyl-β-äthoxyphthalid,



übergeht. Es krystallisirt aus wenig Alkohol in mikroskopischen Prismen vom Schmp. 87—88°, ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in den anderen üblichen Mitteln.

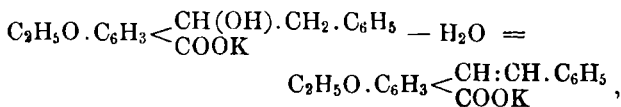
0.1863 g Sbst.: 0.5192 g  $\text{CO}_2$ , 0.1086 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 76.01, » 5.88.

Durch eine in anderem Sinne verlaufende Wasserabspaltung lässt sich aus der vorgenannten unbeständigen Oxysäure eine dem Lacton isomere ungesättigte Säure gewinnen, indem man die durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällte teigige Masse in wenig Kalilauge löst, die Lösung zur Trockne dampft und den Rückstand in einem mit Aethylbenzoeatdampf (213°) geheizten Bade 4 Stunden lang erhitzt.

Die Wasserabspaltung geht alsdann im Sinne folgender Gleichung vor sich:



(4- oder 5)-Aethoxystilben-2-carbonsäure.

Letztere fällt aus der kochenden Lösung der Schmelze durch Salzsäure als bald erstarrendes Oel aus und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, zu Sternchen vereinigten Nadelchen vom Schmp. 172°. Sie ist nicht in Wasser, sehr schwer in Ligroin, besser in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in kaltem Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Ammoniak löslich.

0.1632 g Subst.: 0.4548 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 76.00, » 6.02.

#### Verhalten der Aethoxystilbencarbonsäure.

1. Gegen Wasserstoff. Eine Lösung von 1 g der Säure in verdünnter Natronlauge wird mit 27 g 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-proc. Natriumamalgam geschüttelt, über Nacht ruhig stehen gelassen und dann mit Salzsäure versetzt, wobei ein weisser, voluminöser Niederschlag ausfällt; seine Lösung in verdünntem warmem Alkohol liefert die erwartete (4- oder 5)-Aethoxydibenzyl-2-carbonsäure, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 117°; sie löst sich schwer in Wasser und Ligroin, leicht in den anderen üblichen Mitteln.

Ausbeute: 85 pCt. der Theorie.

0.1434 g Subst.: 0.3961 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.55, H 6.67.

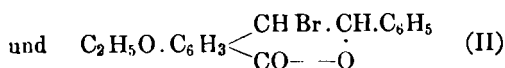
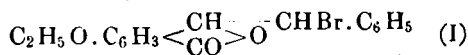
Gef. » 75.33, » 6.82.

2. Gegen Brom. In eine heisse Lösung von 3 g der Säure in 40 ccm Eisessig tröpfelt man eine Lösung von 2 g Brom in 20 ccm Eisessig. Die Farbe des Broms verschwindet jedesmal unter Bromwasserstoffabgabe. Die gelbe Lösung wird über freier Flamme concentrirt und dann mit heissem Wasser versetzt. Es fällt ein schwach gelbes Harz aus, das aus wenig heissem, absolutem Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 103° ergibt, welche sich nicht in Wasser und auch nicht in Ammoniak lösen, schwer in Ligroin und Aether, leicht dagegen in warmem Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Der Körper hat die Formel C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br.

0.1484 g Subst.: 0.0813 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 23.05. Gef. Br 23.32.

Für ihn kommen a priori die Constitutionsformeln



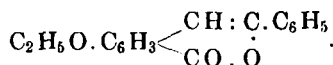
in Betracht, von denen die Letztere (II = 6- oder 7-Aethoxy-4-brom-3-phenyldihydroisocumarin) zu wählen ist, weil die

Substanz durch Abspaltung von Bromwasserstoff in Aethoxyphenylisocumarin übergeht<sup>1)</sup>.

Diese Abspaltung tritt ein, wenn man den Bromkörper im Vacuum destillirt. Man braucht ihn jedoch zu dem Zweck nicht vorher zu isoliren, sondern gelangt unter gleichzeitiger Verbesserung der Ausbeute bequemer wie folgt zum Ziel:

8 g Aethoxystilbencarbonsäure, in 100 ccm heissem Eisessig, werden mit 5.5 g Brom in 15 ccm Eisessig versetzt, dann der grösste Theil des Eisessigs über freier Flamme und der Rest im Vacuum abdestillirt. Der trockne Rückstand giebt nunmehr bei etwa 250° ein farbloses Destillat, das aus Alkohol grosse, blättrige Krystalle vom Schmp. 144—145° liefert (6 g). Das isomere Benzal- $\beta$ -Aethoxyphthalid (s. oben) schmilzt dagegen bei 133—134°, also 11° niedriger als das neue Product, das zu bezeichnen ist als

(6- oder 7)-Aethoxy-3-phenylisocumarin,



Letzteres ist nicht in Wasser, schwer in Ligroin, gut in heissem Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester, leicht in kaltem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

0.1542 g Sbst.: 0.4322 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O.

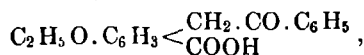
C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.44, » 5.59.

Verhalten des Aethoxyphenylisocumarins.

1. Mit Kalilauge giebt das genannte Lacton beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine grüngelbe Lösung, aus der sich nach dem Erkalten beim Ansäuern eine neue Säure abscheidet; sie schießt aus verdünntem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 172—173° an, ist in Wasser nicht, in Ligroin schwer, leicht in den anderen üblichen Mitteln löslich und als

(4'- oder 5')-Aethoxydesoxybenzoin-2'-carbonsäure,



zu bezeichnen.

0.1352 g Sbst.: 0.3553 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.67, » 5.88.

<sup>1)</sup> Vergl. auch E Leupold, diese Berichte 34, 2829 [1901].



Die gleichnamige, nur durch die Stellung der Substituenten am Desoxybenzoïn unterschiedene Säure (s. vorher) schmilzt bei 95—96°.

#### Verhalten der Aethoxy-desoxybenzoïn-carbonsäure.

1. Gegen Hydroxylamin. Wird die Säure vom Schmelzpunkt 172—173° ebenso, wie es bei der Isomeren (Schmp. 95—96°) geschildert worden ist, mit Hydroxylamin behandelt, so gewinnt man aus verdünntem Alkohol kleine, schwach rosa gefärbte, zugespitzte Stäbchen, die bei 174° unter Aufschäumen schmelzen, sich in Wasser und Ligroïn schwer, in warmem Alkohol, sowie in kaltem Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigester, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösen und sich im Gegensatz zu dem aus der niedriger schmelzenden Säure erhaltenen Oximidolacton durch ihre Löslichkeit in Ammoniak als Oximsäure, d. h.  $C_2H_5O \cdot C_6H_3(COOH) \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : N.OH = C_{17}H_{17}O_4N$  charakterisiren.

0.1512 g Sbst.: 6.4 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N$ . Ber. N 4.68. Gef. N 4.86.

Ein Oximidolacton,  $C_2H_5O \cdot C_6H_3 \begin{cases} CH_2 - C \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot O \cdot \ddot{N} \end{cases}$ , bildet sich

aber unter Wasseraustritt, wenn man die Oximsäure auf 175° erhitzt, und krystallisirt aus Eisessig in wasserklaren, rhombischen Tafeln vom Schmp. 164.5—166°, die sich in Wasser und Ligroïn sehr schwer, besser in heissem Eisessig und Essigester, leicht in den anderen üblichen Mitteln, dagegen nicht in Ammoniak lösen.

0.1638 g Sbst.: 7.3 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N$ . Ber. N 4.98. Gef. N 5.13.

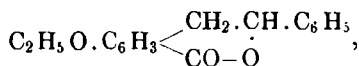
2. Mit Phenylhydrazin in analoger Weise wie die bei 95—96° schmelzende isomere Säure behandelt, giebt die (4'- oder 5')-Aethoxy-desoxybenzoïn-2'-carbonsäure weisse, verfilzte Plättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 187°, welche aber in Ammoniak löslich sind und daher, wie auch die Analyse zeigte, die Phenylhydrazonsäure,  $C_2H_5O \cdot C_6H_3(COOH) \cdot CH_2 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ , darstellen.

0.1540 g Sbst.: 9.1 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{23}H_{22}O_3N_2$ . Ber. N 6.63. Gef. N 6.84.

3. Gegen Natriumamalgam. 2 g Aethoxyphenylisocumarin werden durch Kalilauge gelöst, die Lösung auf 150 ccm mit Wasser verdünnt und mit 45 g 2½-procentigem Natriumamalgam tüchtig durchgeschüttelt. Die nunmehr in der Lösung befindliche Aethoxytoluylenhydratcarbonsäure,  $C_2H_5O \cdot C_6H_3(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , verliert, wenn man sie mit Salzsäure abscheidet (Oel), gleich ihrem Isomeren schon beim Stehen Wasser und liefert

(6- oder 7)-Aethoxy-3-phenyldihydroisocumarin,



welches aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Tafelchen vom Schmp. 83—84° anschießt. Es ist in Wasser und Ligroin schwer, in den anderen üblichen Mitteln leicht löslich.

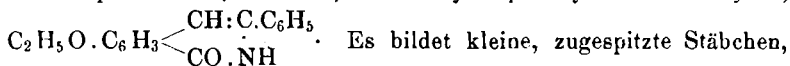
0.1367 g Sbst.: 0.3830 g CO<sub>2</sub>, 0.0734 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 75.91, » 5.93.

Dampft man dagegen die alkalische Lösung der Säure C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> · (CO<sub>2</sub>H) · CH<sub>2</sub> · CH(OH) · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ein und erhitzt den Rückstand auf 213°, so geht sie (ebenso wie die oben erwähnte isomere Säure) unter Wasserverlust in β-Aethoxy-stilbencarbonsäure über.

(4-od.-5)-Aethoxyphenylisocumarin und Ammoniak geben, wenn sie in Alkohol 12 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt werden, das entsprechende (6- oder 7)-Aethoxy-3-phenylisocarbostyryl,



Es bildet kleine, zugespitzte Stäbchen, die bei 161° schmelzen und sich in Wasser nicht, sehr schwer in Ligroin, besser in heissem Alkohol, leicht in kaltem Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Essigester lösen.

0.1456 g Sbst.: 0.4102 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O.

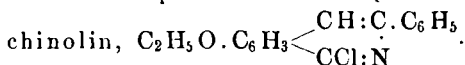
C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 76.98, H 5.66.

Gef. » 76.83, » 5.84.

(6- oder 7)-Aethoxyphenylisocarbostyryl und Phosphoroxychlorid (2g:5ccm) geben auf dem Wasserbade eine tief rothbraune Lösung. Nach dem Erkalten auf feinerstossenes Eis gegossen, liefert sie ein harziges Product, das durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zugespitzte Prismen vom Schmp. 113—114° giebt, die sich in Wasser und Ligroin sehr schwer, gut in heissem Alkohol, leicht in kaltem Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Essigester lösen.

Die Ausbeute entspricht nabezu der Theorie.

Der Körper ist 1-Chlor-(6- oder -7)-äthoxy-3-phenyliso-



0.1786 g Sbst.: 0.0896 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ONCl. Ber. Cl 12.52. Gef. Cl 12.41.

Reduction der Chlorbase. 2 g Chloräthoxyphenylisochinolin werden mit 0.8 g rothem Phosphor und 8 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht.

Unter Abgabe von Jodäthyl ballt sich die ursprünglich geschmolzene, dann allmählich erstarrte Substanz mit dem rothen Phosphor

zu Klumpen zusammen; diese werden abfiltrirt und in heissem Eisessig unter Zusatz von etwas schwefliger Säure gelöst, worauf sich beim Erkalten gelbliche dünne Stäbchen (2 g) vom Schmp. 141—143° abscheiden, welche aus (6- oder 7)-Oxy-3-Phenyl-1-Jod-Isochinolin,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CJ} : \text{N} \end{matrix}$  bestehen.

0.1864 g Sbst.: 0.1255 g AgJ.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ONJ}$ . Ber. J 36.60. Gef. J 36.37.

Ein halogenfreies Endproduct kann aus dem Chlorkörper erhalten werden, wenn man das Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor 7 Stunden andauern lässt, die ungelöste Masse absaugt, mit kaltem Wasser wäscht, sodann in heissem Wasser löst und von dem Phosphor abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Jodhydrat des (6- od. 7)-Oxy-3-phenylisochinolins  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} : \text{N} \end{matrix}$

in hellgelben, mikroskopischen Nadelchen aus, die bei 180° sich dunkel zu färben beginnen, bei 190° tief braunroth werden, bei 196° sintern und schliesslich bei 203—204° unter Zersetzung schmelzen.

0.1144 g Sbst.: 0.0772 g AgJ.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ONJ}$ . Ber. J 36.39. Gef. J 36.47.

Aus der Lösung des Jodhydrats fällt Ammoniak die Base als harzige, leicht erhärtende Masse, die, in wenig absolutem Alkohol gelöst, auf Zusatz von viel warmem Ligroin in mikroskopischen verfilzten Prismen anschießt; diese sintern bei 190—191° und schmelzen bei 196—197° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Das Oxy-Phenylisochinolin ist sowohl in Säuren als in freien Alkalien leicht löslich. Ferner löst es sich nicht in Wasser, leicht in allen anderen, üblichen Mitteln, mit Ausnahme des Ligroins.

0.1312 g Sbst.: 0.3907 g  $\text{CO}_2$ , 0.0608 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}$ . Ber. C 81.45, H 4.98.

Gef. » 81.22, » 5.15.

Das Chlorhydrat der Base bildet lange, seidenglänzende Prismen. Das Platindoppelsalz fällt aus alkoholischer Lösung in goldgelben Nadeln aus, die bei 253° sintern und bei 267—269° schmelzen. Das Pikrat krystallisirt in schönen, gelben, langen Nadeln vom Schmp. 211—212°.

## B) Aus $\alpha$ -Nitrophtalsäure.

### Reduction der $\alpha$ -Nitrophtalsäure.

In der Absicht, zur  $\alpha$ -Oxyphtalsäure zu gelangen, versuchte ich, den Weg von der Nitrosäure über die Amidophtalsäure einzuschlagen. Ich reducirte also zunächst die  $\alpha$ -Nitrophtalsäure in verschiedener Weise.

1. *Mit Eisenvitriol und Barythydrat.* Eine heisse wässrige Lösung von 39.5 g krystallisirtem Eisenvitriol wird mit einer Lösung von 50 g Aetzbaryt in heissem Wasser versetzt und dem entstandenen grünen Brei eine heisse, schwach ammoniakalische Lösung von 5 g Nitrosäure portionenweise unter gutem Umrühren zugefügt, wobei sofort ein rothbraunes Eisenhydroxyd entsteht.

Die Lösung des Ammoniums Salzes der  $\alpha$ -Aminophtalsäure wird abgeseigt und zur Trockne gedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Säure durch tropfenweisen Zusatz von Eisessig als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt. Da sich die Säure wegen ihrer Unbeständigkeit nur schwer reinigen lässt, wurde sie als Silbersalz der Analyse unterworfen.

Zur Darstellung desselben übergiesst man die ungereinigte Säure mit einer zur vollständigen Lösung nicht zureichenden Menge Ammoniak und versetzt das heisse Filtrat mit Silberlösung. Der entstehende flockige Niederschlag verwandelt sich in der Wärme sehr bald in schön ausgebildete Tafeln.

0.2893 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1572 g Ag.

$C_8H_5NO_4Ag_2$ . Ber. Ag 54.59. Gef. Ag 54.34.

2. *Mit Zinn und Salzsäure* <sup>1)</sup>. In die Lösung von 5 g der Nitrosäure in überschüssiger concentrirter Salzsäure werden 10 g granulirtes Zinn allmählich unter beständigem Umschütteln der Flüssigkeit eingetragen. Sie erwärmt sich sehr bald und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei des Chlorzinndoppelsalzes, das man scharf absaugt und dann in Wasser löst.

Diese Lösung wird auf 1 L verdünnt und bei 50—60° durch Schwefelwasserstoff entzint; sie enthält jetzt das salzsaure Salz der  $\alpha$ -Aminophtalsäure. Da aber diese nach Miller beim Eindampfen ihrer Lösung in Kohlensäure und *m*-Aminobenzoësäure sich verwandelt, so verdunstete ich die Flüssigkeit bei nur ca. 50° unter 18 mm Druck zur Trockne. Der gelbliche Rückstand wurde mit 20 ccm kalten Wassers aufgenommen und hierzu vorsichtig so lange Natronlauge getropfelt, als sich beim Reiben mit einem Glasstabe ein Krystallmehl ausschied. Nach 12 Stunden saugt man dasselbe ab und wäscht auf dem Filter mit etwa 10 ccm kalten Wassers nach. Ausbeute 1.8 g.

Die so erhaltene  $\alpha$ -Aminophtalsäure ist ein gelbes, undeutlich krystallinisches Mehl und in Säuren sowie in Alkalien leicht löslich; sie beginnt bei 174° sich dunkel zu färben, sintert bei 179—181° und schmilzt schliesslich bei 184—186° unter Entwicklung von Kohlensäure zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Da eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren wegen der leichten Zersetzlichkeit der

<sup>1)</sup> Vgl. Miller, Ann. d. Chem. 208, 245.

Substanz nicht angängig erschien, so wurde sie lediglich vacuum-trocken analysirt.

0.2056 g Sbst.: 0.3972 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O. — 0.1690 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 760 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 53.04, H 3.86, N 7.73.

Gef. » 52.69, » 4.12, » 8.20.

Das aus der Säure dargestellte Silbersalz stimmte mit dem oben beschriebenen überein.

0.1852 g Sbst.: 0.1015 g Ag.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 54.59. Gef. Ag 54.80.

Das Kupfersalz krystallisirt in schwerlöslichen, kleinen, grünen Tüfelchen.

0.1821 g Sbst.: 0.0471 g Cu.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>Cu. Ber. Cu 26.09. Gef. Cu 25.86.

Aus 5 g roher  $\alpha$ -Aminosäure wurde durch Diazotiren<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Oxyphthalsäure hergestellt und diese ohne weitere Reinigung durch Kochen mit Acetylchlorid in das bei 145—146° schmelzende  $\alpha$ -Oxyphthalsäureanhydrid verwandelt: Ausbeute 2 g aus 5 g Aminosäure.

Um den noch nicht bekannten Dimethylester der  $\alpha$ -Methoxyphthalsäure darzustellen, erhitzte ich das Anhydrid mit der nach der Gleichung  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{ONa} + 2\text{CH}_3\text{J} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_4\text{O} + 2\text{NaJ}$  berechneten Menge von Natriummethylat in Holzgeist und Jodmethyl im Einschlussrohr 1 Stunde auf 100°. Nach dem Verjagen des Holzgeistes und Waschen mit Wasser bildete der Ester ein erstarrendes Oel und krystallisirte aus viel heissem Wasser in kleinen Nadelchen vom Schmp. 71°.

0.1516 g Sbst.: 0.3278 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 58.93, H 5.36.

Gef. » 58.97, » 5.59.

#### 554. Edmund O. von Lippmann: Zur Inversion des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 29. October 1901.)

In einer, mit dem obigen Titel überschriebenen Notiz (diese Berichte 33, 3560 [1900]), wies ich auf gewisse Schwierigkeiten hin, welche die neuere Theorie der Zuckerinversion noch bietet; ich hob als solche besonders hervor:

1. Die Hypothese von Arrhenius, nach der eine unter Wärmeverbrauch erfolgende Umlagerung des gewöhnlichen Zuckers in »activen«

<sup>1)</sup> A. Bernthsen und A. Semper, diese Berichte 19, 166 [1886] und 20, 937 [1887].