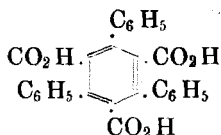


Mittheilungen.

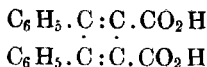
222. Th. Lanser und B. F. Halvorsen: Ueber die Diphenyltetrendicarbonsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung am 10. März von Hr. C. Liebermann; eingegangen am 4. April 1902.]

Vor mehreren Jahren fand der Eine von uns¹⁾ eine neue, vereinfachte Darstellungsweise der von Gabriel und Michael²⁾ zuerst beschriebenen Phenyltribenzoësäure von der Phenylpropionsäure aus, und schrieb der Säure wegen dieser Bildungsweise statt der von Gabriel und Michael angenommenen Formel $C_6H_3(C_6H_4.CO_2H)_3$ die Constitution einer Triphenyltrimesinsäure,



zu, welche sich als ein Polymeres der Phenylpropionsäure erkennen lässt. Bald darauf machte Manthey³⁾ im diesseitigen Laboratorium darauf aufmerksam, dass der »Triphenyltrimesinsäure« wegen ihres Zusammenhangs mit dem Truxon, ihrer leichten Anhydridbildung, sowie wegen ihrer Fähigkeit, beim Zusammenschmelzen mit Resorcin ein fluorescirendes Product zu geben, nicht wohl die Formel einer Triphenyltrimesinsäure- (1.3.5) zugeschrieben werden, sondern nur eine solche zukommen könne, in der sich Carboxyle in *o*-Stellung befänden. Eine solche Formel fand er statt in der verdreifachten Formel der Phenylpropionsäure, welche der Eine von uns angenommen hatte, in der verdoppelten Formel. In Folge dessen schrieb Manthey der Säure die Constitution:



zu und bezeichnete sie als Diphenyltetrendicarbonsäure. Den Beweis für diese Formel suchte Manthey noch durch einige Molekulargewichts-Bestimmungen zu erbringen. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. C. Liebermann haben wir uns bemüht, diesen Beweis noch schärfer durch chemische Umsetzungen zu führen, wofür verschiedene Wege denkbar waren, z. B. dadurch, dass bei der Aenderung nur einer Carboxylgruppe, z. B. durch Esterification, bei der dimolekularen

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2478 [1899].

²⁾ Diese Berichte **11**, 1008 [1878].

³⁾ Diese Berichte **33**, 3081 [1900].

Säure ganz anders zusammengesetzte Verbindungen sich ergeben mussten, als bei der trimolekularen, und somit die einfache Analyse eine Entscheidung herbeiführen musste.

Bei der Darstellung der »Triphenyltrimesinsäure« aus Phenylpropionsäure hatte der Eine von uns (l. c.) neben dem vollständigen Anhydrid, dem die Formel $C_{54}H_{30}O_9$ zugeschrieben wurde, eine zweite Verbindung erhalten, die als ein partielles Anhydrid von der Zusammensetzung $C_{27}H_{16}O_5$ bezeichnet wurde. Trotzdem es sich fast garnicht von dem vollständigen Anhydrid unterschied, hatten damals namentlich die Analysenzahlen die Annahme einer solchen Verbindung nothwendig erscheinen lassen. Unsere neueren Untersuchungen und Analysen haben nun zunächst die Identität der beiden Anhydride mit Sicherheit ergeben. Die anscheinende Schwerlöslichkeit des einen in Benzol rührte daher, dass es aus dem Phosphoroxychlorid in derben Krystallen auskrystallisirt war, die in Folge dieses Zustandes bedeutend schwerer gelöst wurden.

Unsere neuen Analysen ergaben:

0.2515 g Sbst.: 0.7130 g CO_2 , 0.0865 g H_2O . — 0.2420 g Sbst.: 0.6975 g CO_2 , 0.0865 g H_2O . — 0.1700 g Sbst.: 0.4860 g CO_2 , 0.0620 g H_2O . — 0.1985 g Sbst.: 0.5690 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

$C_{18}H_{10}O_3$. Ber. C 78.83, H 3.64.

Gef. » 77.32, 78.60, 77.97, 78.18, » 3.64, 3.79, 3.79, 4.05, 3.92.

0.1300 g Sbst., in 14.012 g Benzol gelöst, ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.10° .

$C_{18}H_{10}O_3$. Ber. Mol.-Gew. 274. Gef. Mol.-Gew. 248.

Die nun folgenden, gut charakterisirten und leicht rein zu erhaltenden Verbindungen zeigen mit voller Sicherheit, dass die Säure sich in der That nicht von der verdreifachten, sondern von der verdoppelten Formel der Phenylpropionsäure ableitet und dem von Manthey gewählten Namen entspricht, den wir demnach im Folgenden beibehalten wollen.

Diphenyltetrendicarbonsäure- $C_6H_5.C:C.CO_2H$
monomethylester, $C_6H_5.C:C.CO_2CH_3$.

Diphenyltetrendicarbonsäuredimethylester wird in heissem, absolutem Methyalkohol gelöst, mit überschüssigem, metallischem Natrium versetzt und erhitzt, bis das Natrium verschwunden ist. Bei nur wenig Lösungsmittel scheidet sich das Natriumsalz des gebildeten sauren Esters aus. Man versetzt mit Wasser und fällt den Ester aus. Ausbeute ca. 90 pCt. Kleine, weisse Nadelchen aus Alkohol oder Benzol-Ligroin. Schmp. 207° u. Z.

0.1750 g Sbst.: 0.4760 g CO_2 , 0.0730 g H_2O .

$C_{19}H_{14}O_4$. Ber. C 74.50, H 4.57.

Gef. » 74.18, » 4.63.

0.2580 g Sbst., in 5.807 g Methylalkohol gelöst, ergaben eine Siedepunkterhöhung von 0.13°.

$C_{19}H_{14}O_4$. Ber. Mol.-Gew. 306. Gef. Mol.-Gew. 301.

Das Silbersalz stellt ein weisses Pulver dar.

0.1790 g Sbst.: 0.3580 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1830 g Sbst.: 0.0480 g Ag.

$C_{19}H_{13}O_4 Ag$. Ber. Ag 26.15, C 55.20, H 3.15.
Gef. » 26.23, » 54.54, » 3.42.

Diphenyltetrendicarbonsäure- $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2H$
monoäthylester, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2C_2H_5$.

Auf analoge Weise wie der saure Methylester dargestellt, bildet er, aus Benzol-Ligroin oder Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadelchen vom Schmp. 207° u. Z.

0.1780 g Sbst.: 0.4880 g CO_2 , 0.0860 g H_2O . — 0.2340 g Sbst. in 6.654 g Alkohol Sdp.-Erh. 0.12°.

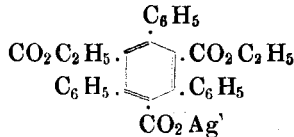
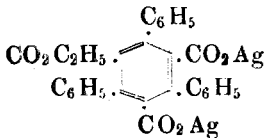
$C_{20}H_{16}O_4$. Ber. C 75.00, H 5.00, Mol.-Gew. 320.
Gef. » 74.77, » 5.37, » 337.

Silbersalz. Rein weisser Niederschlag.

0.1585 g Sbst.: 0.0530 g AgCl. — 0.2660 g Sbst.: 0.5445 g CO_2 , 0.0990 g H_2O .

$C_{20}H_{15}O_4 Ag$. Ber. C 56.21, H 3.51, Ag 25.29.
Gef. » 55.88, » 4.14, » 25.17.

Bei den Silbersalzen der sauren Ester ist der Unterschied in der Zusammensetzung gegenüber den entsprechenden Verbindungen einer etwaigen Triphenyltrimesinsäure sehr bedeutend; es würden z. B. erfordern die Formeln:



$C_{29}H_{20}O_6 Ag_2$. Ber. C 50.89, H 2.96, Ag 31.95.

$C_{31}H_{25}O_6 Ag$. Ber. » 61.89, » 4.16, » 17.97,

sodass diese Analysenzahlen für die neue Formel der Säure durchaus entscheidend sind.

Erhitzt man diese sauren Ester über ihren Schmelzpunkt, so spalten sie Alkohol ab und gehen in das früher beschriebene Anhydrid über. Zum Beweise wurde Letzteres noch analysirt:

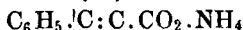
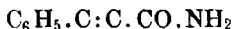
0.1740 g Sbst.: 0.4990 g CO_2 , 0.0595 g H_2O .

$C_{18}H_{10}O_3$. Ber. C 78.83, H 3.64.
Gef. » 78.22, » 3.80.

Die Reaction geht hier nach der Gleichung:



Versuche zur Darstellung des Amids schlugen fehl; doch konnte das Ammoniumsalz des sauren Amids,



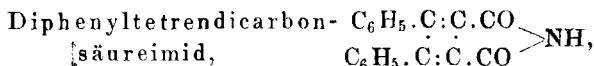
gewonnen werden durch Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung des Diphenyltetrendicarbonsäureanhydrids. Es bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag. Das freie Amid konnte hieraus nicht isolirt werden, da es bei Zusatz von Säuren sofort unter Abspaltung von 2 Mol. Ammoniak in das Anhydrid überging.

Das Silbersalz des sauren Amids fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes in Wasser mit Silbernitrat als weisser Niederschlag aus. Es eignete sich gut zur Analyse.

0.1695 g Sbst.: 0.3340 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1590 g Sbst.: 0.0580 g AgCl. — 0.2605 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 757 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Ag}$. Ber. C 54.27, H 3.02, N 3.52, Ag 27.13.

Gef. » 53.74, » 3.61, » 3.49, » 27.48.



wird dargestellt durch Sublimiren des Anhydrids in einem Strome trocknen Ammoniaks.

Aus Alkohol krystallisirt, bildet es schwach gelbliche, federförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 246°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol; beim Erwärmen in starker Kalilauge löslich, aus dieser Lösung fallen Säuren es unverändert aus.

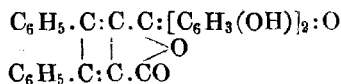
0.1440 g [Sbst.: 0.4170 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.1570 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 757 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 79.12, H 4.03, N 5.13.

Gef. » 78.98, » 4.55, » 5.20.

Das Imid kann auch aus dem Ammoniumsalz des sauren Amids durch Sublimiren dargestellt werden.

Das Fluorescein der Diphenyltetrendicarbonsäure,



wird erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Diphenyltetrendicarbonsäureanhydrid und Resorcin bei 220° während 3—4 Stunden. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht in Kalilauge gelöst, gefällt und die trockne Verbindung aus Toluol umkrystallisirt.

0.1518 g Sbst.: 0.4334 g CO_2 , 0.0620 g H_2O . — 0.1830 g Sbst.: 0.5240 g CO_2 , 0.0720 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 78.60, H 3.93.

Gef. » 77.87, 78.09, » 4.53, 4.37

Schön orangegelbes, krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol. Zeigt in Ammoniak die bekannte, schöne Fluorescenz der Fluoresceine. Es färbt Beizen nicht.

Beim Erhitzen von diphenyltetrendicarbonsaurem Calcium mit $\frac{1}{2}$ Mol. Kalkhydrat auf 350° entsteht eine in Benzol leicht lösliche Säure vom Schmp. 257° , die den Analysenzahlen zufolge als »Diphenyltetrenmonocarbonsäure« aufzufassen ist; doch ist die Untersuchung dieser Verbindung noch nicht genügend abgeschlossen.

Bei der Untersuchung des durch vollständige Kohlensäureabspaltung aus der Diphenyltetrendicarbonsäure entstehenden Kohlenwasserstoffs, den Gabriel und Michael aus ihrer Phenyltribenzoësäure darstellten und als Triphenylbenzol ansprachen, sind wir auf grössere Schwierigkeiten gestossen; es ist uns bisher nicht gelungen, die erhaltenen harzigen Destillationsproducte in eine zur Untersuchung brauchbare Form überzuführen. Die Reaction soll näher studirt werden.

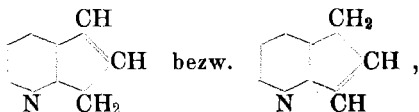
Zum Schluss unserer Arbeit fanden wir noch, dass sich Diphenyltetrendicarbonsäureanhydrid aus Phenylpropioisäure auch ohne Anwendung eines Condensationsmittels durch blosses Erhitzen auf Temperaturen über 200° bildet; doch ist es bisher nicht möglich gewesen, mehr als 40 pCt. Ausbeute zu erhalten, da ein grosser Theil der Phenylpropioisäure unter Kohlensäure-Abspaltung in Phenylacetylen übergeht.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

223. K. Bittner: Synthese von Pyrindenderivaten.

(Eingegangen am 4. April 1902.)

Derivate des bisher nicht bekannten Pyrindens,



hat bereits Zincke¹⁾ aus dem gleichfalls von ihm dargestellten Chinolinchinon erhalten und zwar auf ähnliche Weise, wie er aus Naphtochinonderivaten Indonderivate erhalten hatte.

Ich habe mich bemüht, durch Condensation von Chinolinsäureester mit Essigester nach Art der Condensation von W. Wislicenus²⁾ zum

¹⁾ Ann. d. Chem. **290**, 339.

²⁾ Diese Berichte **20**, 593 [1887]. Ann. d. Chem. **246**, 349 [1888].