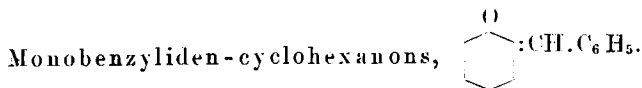


und Lange¹⁾ erhalten. Durch Oxydation des Cyclohexylcyclohexanols kann man zu einem noch nicht näher untersuchten, gesättigten Keton kommen.

Gemeinsam mit Hrn. Heinrich Mallison beschäftige ich mich mit der näheren Untersuchung des bis dahin noch nicht bekannten



Diese Verbindung schmilzt bei 53° und ist in Alkohol leicht löslich, während das bekannte Dibenzyliden-cyclohexanon bei 116—118° schmilzt und in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Die letztere Verbindung siedet im Vakuum beiläufig um 280°, während die Monobenzylidenverbindung etwa 100° niedriger siedet.

C₁₃H₁₄O. Ber. C 83.81, H 7.59.
Gef. » 83.62, » 7.76.

Bei der Behandlung mit Hydroxylamin wurde aus dem Monobenzylidencyclohexanon ein in farblosen Nadeln krystallisierendes, bei 104° schmelzendes Produkt erhalten.

Aus den letztgenannten Verbindungen sind wir beschäftigt das Benzylhexahydrophenol, das Benzylhexahydroanilin und das Hexahydrofluoren auf analogem Wege aufzubauen, auf dem ich früher¹⁾ die entsprechenden höheren Homologen aus dem 1.3-Methylcyclohexanon bereitet habe²⁾. Über den Verlauf auch dieser Reaktionen soll später an anderer Stelle berichtet werden. Die vorstehende Mitteilung ist lediglich durch von anderer Seite erfolgte Ankündigung von Versuchen über die Kondensation des Cyclohexanons veranlaßt worden.

4. S. Gabriel: Über Acetophenon-*o*-carbonsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1906.)

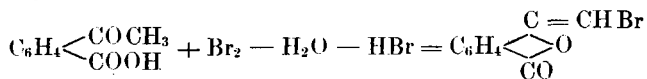
Vor langen Jahren³⁾ haben A. Michael und ich gezeigt, daß Acetophenon-*o*-carbonsäure (1 Mol.), wenn man ihre Lösung in Eisessig mit Brom (1 Mol.) auf 100° bis zur Entfärbung erhitzt und dann eindampft, nicht das Monobromderivat C₉H₇BrO₃ ergibt, sondern eine um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindung C₉H₅BrO₂, welche das »eigentümliche« Verhalten aufwies, 1 Mol. Brom zu addieren. Später⁴⁾ stellte

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2769 [1905].

²⁾ Diese Berichte **29**, 1596, 2960 [1896].

³⁾ Diese Berichte **11**, 1010 [1878]. ⁴⁾ Diese Berichte **17**, 2525 [1884].

ich fest, daß in ihr ein Derivat des Methyleneplthalids, nämlich Brommethyleneplthalid vorliegt, welches nach dem Schema



entstanden war, also eine ungesättigte Verbindung, deren Additionsvermögen durchaus nicht überraschend ist.

Wir nahmen an, daß das erste Produkt der Einwirkung des Broms auf die Acetophenoncarbonsäure eine monobromierte Säure von der Formel $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ sei, ohne daß es uns gelang, diese Substanz zu isolieren.

Ich habe diese Untersuchung jetzt wieder aufgenommen und gefunden, daß die betreffende Säure sehr bequem zu gewinnen ist, wenn man die andauernde Wirkung der Hitze beim Einengen der Lösung vermeidet. Ebenso gelingt die Darstellung der in der Seitenkette dibromierten Säure mit größter Leichtigkeit.

Beide Säuren enthalten das Halogen nur sehr lose gebunden und lassen sich daher in mannigfacher Weise umsetzen.

Bereitung und einige Reaktionen der beiden Säuren sind im folgenden beschrieben.

I. ω -Bromacetophenon-*o*-carbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

Man erhitzt eine Lösung von 20 g Acetophenoncarbonsäure in 120 ccm Eisessig mit 20 g Brom im Kolben mit Steigerrohr auf dem Wasserbade. Wenn nach wenigen Minuten die Bromfärbung verschwunden ist, wird die Flüssigkeit im Vakuum bei ca. 60° eingedampft. Der hinterbliebene dicke Sirup wird — zweckmäßig, ehe er krystallinisch erstarrt — mit 35 ccm Chloroform aufgeköcht und die Lösung in Eis gestellt, worauf sich eine krystallinisch-körnige Kruste abscheidet. Auf Ton abgesogen, ist die Substanz (14 g) für die später beschriebenen Umsetzungen hinreichend rein. Zur Analyse wurde sie aus Eisessig bei etwa 60° oder aus Chloroform umkrystallisiert, aus dem sie beim Erkalten in schneeweißen, glasglänzenden Nadeln resp. oblongen Tafeln vom Schnmp. 127—128° anschoß.

0.1550 g Sbst.: 0.1202 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{BrO}_3$. Ber. Br 32.93. Gef. Br 33.00.

Die bromierte Säure gibt mit Ammoniak eine citronengelbe Lösung, die beim Stehen an der Luft allmählich himbeerrot wird. Der Vorgang soll später genauer untersucht werden. Wenn man die bromierte Säure (0.5 g) feinpulverisiert unter Kühlung mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kali (= 1 Äquivalent) übergießt und schüttelt, so entsteht eine gelbe, dann violette Lösung, aus der ein graues Pulver ausfällt. Letzteres

gibt, in wenig Alkohol gelöst und dann stark abgekühlt, Krystalle des bei 147—148° schmelzenden, weiter unten beschriebenen Oxymethylenphthalids. Ebenso verläuft die Reaktion in alkoholisch-wässriger Lösung.

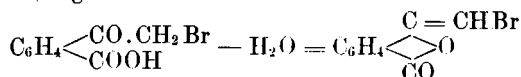
Die bromierte Säure läßt sich leicht verestern, wenn man ihre Lösung in 4 Teilen Holzgeist mit Chlorwasserstoff sättigt und über Kalk und Schwefelsäure im Vakuum verdunstet, wonach das hinterbliebene Öl krystallinisch erstarrt. Aus wenig absolutem Alkohol scheidet sich der Methylester, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, beim Einstellen der Lösung in Eis in wasserklaren, schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 61—62° aus; er läßt sich destillieren.

0.1773 g Sbst.: 0.1309 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_3$. Ber. Br 31.15. Gef. Br 31.42.

a) Verhalten der Säure gegen Bromwasserstoff.

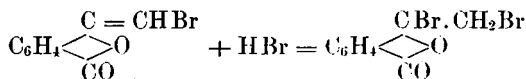
Wenn man die bromierte Säure (1 g) mit bromwasserstoffgesättigtem Eisessig (5 ccm) im Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt, dann die Lösung (L) auf dem Wasserbade eindampft, das hinterbliebene Öl in wenig Alkohol löst und nunmehr abkühlt, so fällt in Nadeln Brommethylenphthalid vom Schmp. 132—133° aus, das also gemäß der Gleichung



entstanden ist.

Die eingangs erwähnte erste Darstellung dieses Körpers beruht also auf diesem Vorgange.

Läßt man die obige Lösung (L) dagegen freiwillig, d. h. ohne Erwärmung in einer flachen Schale verdunsten, so hinterbleibt eine Krystallmasse, die nach dem Absaugen auf Ton und Auflösen in wenig kaltem Chloroform auf Zusatz von Ligroin unter Eiskühlung schneeweiße Platten vom Schmp. 99—100° liefert. Diese erwiesen sich durch Verhalten und den Schmelzpunkt einer Mischprobe identisch mit Methylenphthalid-dibromid, $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$ ¹⁾, vom Schmp. 98—99°, das also im vorliegenden Fall aus dem Brommethylenphthalid nach der Gleichung



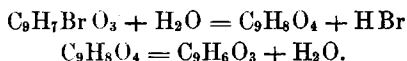
entstanden ist, während es früher (l. c.) durch Anlagerung von Brom an Methylenphthalid erhalten worden ist.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2525 [1884].

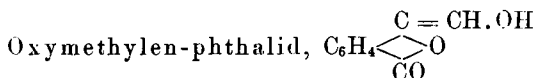
b) *Verhalten der Säure gegen Wasser.*

Beim gelinden Kochen mit etwa 100 ccm Wasser geht die bromierte Säure (4 g) unter vorangehender Schmelzung bis auf Spuren eines Öles bald in Lösung. Man läßt nun freiwillig erkalten; es scheiden sich gelbliche, lange, in reinem Zustand schneeweiße Nadeln vom Schmp. 147—148° (ca. 1.7 g) ab; sie sind identisch mit der Verbindung $C_9H_6O_3$, welche Michael und Gabriel¹⁾ als Nebenprodukt des Brommethylenphthalids, sowie Gabriel²⁾ aus Methylenphthalidibromid beim Kochen mit Wasser erhalten haben, d. i. Methylenphthalid-oxyd [Oxymethylenphthalyl³⁾].

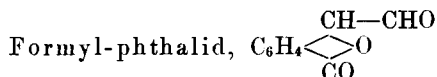
Die Substanz entsteht also aus den bromierten Säuren nach der Gleichung:



Sie ist hiernach als die dem Brommethylenphthalid entsprechende, statt des Halogens ein Hydroxyl enthaltende Verbindung



aufzufassen, allein die weiter beschriebenen Umsetzungen lassen erkennen, daß sie auch Aldehydcharakter zeigt, also ebenso gut



genannt werden kann. Die Verhältnisse liegen somit ähnlich wie beim Oxymethylen-(= Formyl-)Campher, $C_9H_{14}O : C : \text{CH} \cdot \text{OH} = C_9H_{14}O : \text{CH} \cdot \text{COH}$. Der Kürze halber wird im folgenden nur die erste Bezeichnung gebraucht.

Verhalten des Oxymethylen-phthalids.

1. Alkalien lösen die Substanz mit gelber Farbe auf; die Lösung reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte. Mit alkoholischem Kali erhält man eine orangefarbene Lösung.

2. Jodwasserstoffsäure (rauchende) löst bei 50° das Oxymethylenphthalid auf; die Lösung färbt sich bald braun und erstarrt innerhalb einer Stunde zu einem dunklen Krystallbrei; man fügt etwas Jodphosphonium hinzu und erwärmt auf 50—60°, wobei er hellgelb wird. Nach Zusatz von Wasser saugt man die bröcklige Masse ab

1) Diese Berichte **11**, 1012 [1878]. 2) Diese Berichte **17**, 2524 [1884].

3) Nach Beilstein, II, 1649; dort ist übersehen, daß die Substanz mit dem auf S. 1647 aufgeführten Methylenphthalidoxyd identisch ist.

und löst sie in 70 ccm siedendem Alkohol, der beim Erkalten schneeweiße Nadelsterne beziehungsweise flache, längsgestreifte Säulen ausfallen läßt. Sie schmelzen bei 240° unter Schäumen und Bräunung, lösen sich in Alkali mit rotgelber Farbe, die beim Erwärmen in hellgelb übergeht, und werden spurenweise von Ammoniak mit gelber Farbe aufgenommen. Sie sind halogenfrei.

Der Analyse zufolge:

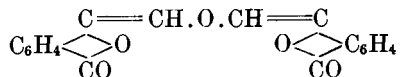
0.1613 g Sbst.: 0.4181 g CO₂, 0.0508 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₅. Ber. C 70.58, H 3.27,
Gef. » 70.69, » 3.50,

liegt kein Reduktionsprodukt, sondern eine Anhydroverbindung vor, welche nach der Gleichung



entstanden ist, und welche daher zweckmäßig durch die Formel

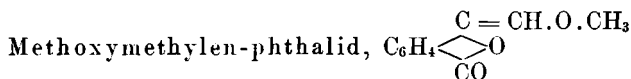


wiedergegeben ist.

Ein analoges Produkt bildet sich aus dem Oxymethylenampher. Dieselbe Anhydroverbindung wird auch erhalten, wenn man die wäßrige Mutterlauge, aus der sich das Oxymethylenphthalid (s. o.) abgeschieden hat, völlig eindampft, den verbliebenen Rückstand mit Wasser auskocht und das Wasserunlösliche aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

Noch sicherer als durch die Bildung des Anhydrokörpers wird die Anwesenheit eines Hydroxyls im Oxymethylenphthalid durch die

3. Veresterung dargetan. Man sättigt zu dem Ende eine Lösung von 2 g Oxymethylenphthalid in 10 ccm Holzgeist mit Chlorwasserstoff, dunstet die Lösung dann im Vakuum über Kalk ein, fügt Eiswasser hinzu, saugt die bald krystallinisch erstarrte Abscheidung auf Ton ab und löst sie in 4 ccm heißem Alkohol, worauf sich beim Erkalten zugespitzte Nadeln oder auch sichelförmige bezw. kreissegmentähnliche Gebilde vom Schmp. 75° abscheiden. Sie bestehen aus



0.1251 g Sbst.: 0.3109 g CO₂, 0.0521 g H₂O.

C₁₀H₆O₃. Ber. C 68.19, H 4.54.
Gef. » 67.78, » 4.63.

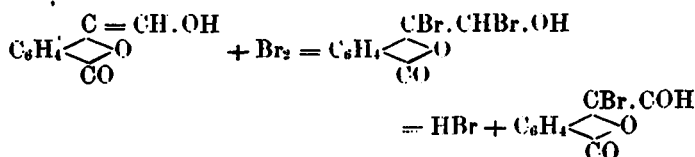
Für die Annahme einer Doppelbindung spricht ferner das Verhalten des Oxymethylenphthalids bei der

4. Bromierung, insofern sich diese äußerst leicht vollzieht, ohne daß es allerdings gelingt, das Additionsprodukt selbst zu fassen. Eine Lösung der Oxyverbindung (0.5 g) in Chloroform (5 ccm) entfärbt nämlich momentan Brom, wobei aber sofort Bromwasserstoff entweicht; läßt man die durch einen geringen Bromüberschuß rötliche Flüssigkeit im Vakuum verdunsten, so hinterbleiben derbe Prismen (0.8 g), welche beim Umkrystallisieren aus 4 ccm siedendem Alkohol sechsseitige Platten (0.2 g) vom Schmelzpunkt 85—86° ergeben.

Nach den Analysen der an der Luft getrockneten Substanz:

I. 0.1460 g Sbst.: 0.1113 g AgBr. — II. 0.1684 g Sbst.: 0.1314 g AgBr.
 $C_6H_3BrO_2$. Ber. Br 33,26. Gef. Br I. 32,43, II. 33,21,

liegt ein Bromsubstitutionsprodukt vor, welches anscheinend nach der Gleichung



entstanden, also als Formyl-bromphthalid zu bezeichnen ist.

Fehlingsche Lösung wird durch den Körper sofort reduziert; er zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren unter Bräunung und Bromwasserstoffabgabe.

Über sein Verhalten gegen Baryt s. weiter unten.

Gegen die üblichen Aldehydreagenzien verhält sich das Oxy-methylenphthalid wie ein Aldehyd, z. B. bei der

5. Oximierung. Diese vollzieht sich, wenn man 0.5 g Oxy-methylenphthalid in 50 ccm kochendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig¹⁾ mit je 0.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt; beim Erkalten schießen lange, seidenglänzende Nadeln (0.3 g) an, die von 147° an sintern und bei 152° unter schwachem Aufperlen schmelzen. Ihre Analyse

stimmt auf das Oxim, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH.CH.N.OH} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$

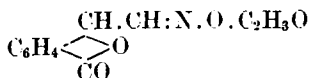
0.1567 g Sbst.: 10.9 ccm N (21.5°, 760 mm).

$C_6H_7O_3N$. Ber. N 7.91. Gef. N 7.90.

In der Absicht, das Nitril durch Abspaltung der Elemente des Wassers zu erhalten, wurde das Oxim (0.5 g) mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht; beim Eindunsten hinterließ

¹⁾ Unterläßt man den Zusatz einer Säure, so tritt bald rötliche Färbung ein, die von dem aus dem Glase stammenden Alkali hervorgerufen wird.

die Lösung eine Krystallkruste, die, aus Alkohol umkrystallisiert, schwachgelbe, längliche Stäbchen vom Schmelzpunkt 154—155° ergab; in ihnen liegt aber lediglich das acetylierte Oxim,



vor.

0.1837 g Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 762 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4$. Ber. N 6.39. Gef. N 6.34.

Derselbe Versuch wurde jetzt unter Zusatz von 0.5 g trockenem Natriumacetat wiederholt und zwar das Gemisch nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen auf dem Wasserbade verdunstet, das verbliebene bräunliche Harz mit Wasser gewaschen und in 1—2 ccm heißem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich ein Krystallpulver (0.15 g) ab; löst man dies in 5 ccm siedendem Essigester und dampft die Lösung auf die Hälfte ein, so setzen sich farblose Krystalldrusen ab, welche bei 210—211° zu einem gelben Schaum schmelzen. Nach den Analysen stellt aber auch diese Substanz nicht das erwartete Nitril dar, sondern erscheint aus gleichen Molekülen Acetylprodukt und Essigsäureanhydrid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4 + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_7$, gebildet:

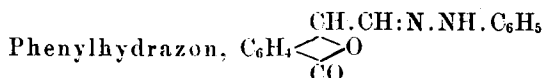
0.1550 g Sbst.: 0.3208 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . — 0.1840 g Sbst.: 7.3 ccm N (22°, 764 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_7$. Ber. C 56.08, H 4.67, N 4.36.

Gef. » 56.44, » 4.49, » 4.52.

Analog dem Hydroxylanilin wirkt

6. Phenylhydrazin auf Oxymethylenphthalid ein. Man verfährt in der Weise, daß man 0.5 g Oxyverbindung in 200 ccm heißem Wasser und 5 ccm Eisessig mit einer Lösung von etwa 1 ccm Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure versetzt. Das Gemisch färbt sich gelb, bleibt einen Augenblick klar und trübt sich dann unter Abscheidung eines voluminösen Breies gelber, zarter Nadelchen. Sie schmelzen bei 180° zu einem roten Schaum und sind das



0.1558 g Sbst.: 0.4096 g CO_2 , 0.0688 g H_2O .

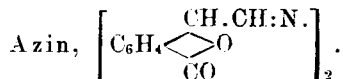
$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 71.44, H 4.76.

Gef. » 71.69, » 4.91.

Auch dem

7. Hydrazin gegenüber verhält sich Oxymethylenphthalid wie ein Aldehyd. Erhitzt man nämlich 0.5 g Oxyverbindung in 50 ccm kochendem Wasser und 1 ccm Eisessig mit einer Lösung von 0.6 g

Hydrazinhydrat in ca. 2 ccm Wasser und 1 ccm 50-proz. Essigsäure auf dem Wasserbade, so scheiden sich nach wenigen Minuten feine, gelbe Nadeln aus, welche von etwa 220° an sich unter Zersetzung dunkel färben, aber selbst bei 280° noch keine Schmelzung zeigen. Sie bestehen aus dem



0.1751 g Sbst.: 12.8 ccm N (23°, 761 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. N 8.75. Gef. N 8.25.

c) *Brom-acetophenon-carbonsäure und Cyankalium.*

5 g bromierte Säure werden staubfein in etwas Wasser verrührt und in einer Flasche mit 80 ccm eiskalter, 2-proz. Cyankaliumlösung (d. i. etwas mehr als die äquimolekulare Menge) durchgeschüttelt; es tritt zuweilen, aber auch dann nur auf ganz kurze Zeit, völlige Lösung ein, und bald scheidet sich ein aus kleinen Kügelchen bestehendes Pulver ab, während die ursprüngliche Substanz verschwindet. Nach etwa 1-stündigem Stehen wird die himbeerrote Flüssigkeit abfiltriert; es hinterbleibt nach dem Auswaschen mit Wasser ein graugelbes Pulver (2.5 g), welches nach dem Auskochen mit Alkohol, in dem es unlöslich ist, und nach dem Trocknen bei 100° ein hellbräunliches Pulver darstellt. Es schmilzt bei 223° zu einem rotbraunen Schaum. Den Analysen zufolge:

0.1600 g Sbst.: 0.3797 g CO_2 , 0.0564 g H_2O . — 0.1744 g Sbst.: 5.7 ccm N (25°, 760 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_6$. Ber. C 64.95, H 3.70, N 3.99,

Gef. » 64.71, » 3.67, » 3.92,

ist die Substanz nach der Gleichung

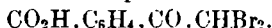


entstanden.

Die neue Verbindung gibt mit Alkali eine gelbe Lösung, welche schon in der Kälte Fehlingsche Flüssigkeit reduziert, und in welcher auf üblichem Wege Blausäure nachzuweisen ist.

Das Cyan ist also durch Alkali leicht abspaltbar; das daneben auftretende stickstofffreie Produkt soll in einer späteren Abhandlung besprochen werden.

II. ω -Dibrom-acetophenon- o -carbonsäure,



20 g Acetophenoncarbonsäure in 160 ccm Eisessig und 40 g Brom (= 2 Mol.) werden im Kolben mit Steigrohr auf dem Wasserbade bis

zur Entfärbung erhitzt, die in wenigen Minuten eintritt. Dann dampft man die Lösung im Vakuum bei 50—60° ein und löst den verbliebenen dicken Sirup in 40 ccm heißem Chloroform; beim Erkalten scheidet sich ein Krystallpulver ab, das aus derben, viereckigen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 131—132° besteht und die in der Überschrift genannte Säure darstellt.

0.1866 g Sbst.: 0.2198 g AgBr.

$C_9H_6Br_2O_3$. Ber. Br 49.68. Gef. Br 50.13.

Sie löst sich leicht in Ammoniak zunächst farblos, dann tritt bald Gelb- schließlich Orangefärbung ein.

In 4 Teilen Holzgeist gelöst und dann mit Chlorwasserstoff gesättigt, liefert sie beim Verdunsten der Lösung einen Sirup, der mit Alkohol verrieben zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach dem Absaugen auf Ton schießt das Produkt aus heißem Alkohol in farblosen, sechseckigen Tafeln oder oblongen Prismen vom Schmp. 112° an und besteht aus dem Methylester $C_9H_5Br_2O_3 \cdot CH_3$.

0.1641 g Sbst.: 0.1838 g AgBr.

$C_{10}H_8Br_2O_3$. Ber. Br 47.62. Gef. Br 47.67.

Verhalten der Dibromsäure.

1. Gegen Hydroxylamin reagiert die Säure, wie vorauszu- sehen, in der Weise, daß nicht nur das Halogen, sondern auch der Ketonsauerstoff ersetzt wird. Man verfährt wie folgt: 6.5 g Dibrom- säure werden mit 200 ccm $\frac{1}{2}$ -n. holzgeistiger Hydroxylaminlösung¹⁾ übergossen und die sofort entstandene klare Flüssigkeit in einer flachen Schale 3—4 Tage unbedeckt an der Luft stehen gelassen. Dabei scheidet sich ein rötlichgelber, körniger Brei aus einer gelbroten Mutterlauge aus. Die mit Wasser gewaschene und auf Ton abge- sogene Masse (2.4 g) wird in ca. 20 ccm siedendem Eisessig gelöst; nach dem Einengen auf 10 ccm fallen seidenglänzende Nadeln (0.3 g) vom Schmp. 163° aus, die sich in Alkohol lösen. Nach den Analysen:

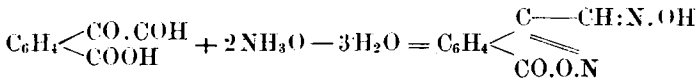
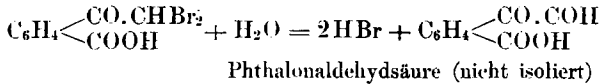
0.1533 g Sbst.: 0.3203 g CO_2 , 0.0455 g H_2O — 0.1712 g Sbst.: 22.0 ccm N (21°, 760 mm).

$C_9H_6N_2O_3$. Ber. C 56.83, H 3.16, N 14.73.

Gef. » 56.98, » 3.30, » 14.63,

¹⁾ Aus holzgeistiger Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natrium in Holzgeist bereitet.

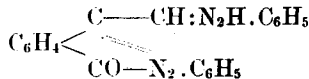
liegt das Anhydrid des Dioxims der Phthalonaldehydsäure vor, welches in folgender Weise entstanden ist:



In analoger Weise bildet sich ja auch aus der Acetophenon-*o*-carbonsäure und Hydroxylamin das Anhydrid einer Oxim-*o*-carbonsäure¹⁾.

2. Gegen Phenylhydrazin reagiert die Dibromsäure analog: man löst 0.5 g Säure in 2 ccm Alkohol und fügt ca. 2 ccm Phenylhydrazin hinzu. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und erstarrt bald unter Bildung von Phenylhydrazinbromhydrat. Nachdem der Brei über Nacht gestanden, ist er gelb und hart geworden. Er wird nun mit Alkohol angerieben, filtriert und mit Alkohol nachgewaschen, wobei eine citronengelbe Masse auf dem Filter bleibt. Aus 15 ccm siedendem Eisessig schießt sie in seidenglänzenden, haarfeinen, zu Drusen vereinten Nadeln an, welche bei 228° unter schwachem Aufperlen und Rötung schmelzen. Sie sind das

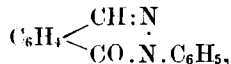
Oszonanhydrid der Phthalonaldehydsäure,



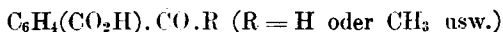
0.1563 g Sbst.: 0.4199 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 0.4157 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 21.7 ccm N (21°, 763 mm).

C₂₁H₁₆N₄O. Ber. C 74.11, H 4.71, N 16.47.
Gef. » 73.26, 73.26, » 4.97, 4.87, » 16.04.

Es liegt also ein Derivat des Phenylphthalazons,

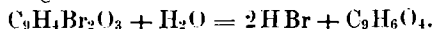


vor, wie solche leicht aus Keton-*o*-carbonsäuren der Formel



erhalten werden.

3. Gegen Wasser. Da die dibromierte Säure durch Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Derivate der Phthalonaldehydsäure, CO₂H. C₆H₄. CO. COH, übergeht, so durfte man erwarten, diese Säure selber lediglich durch Kochen mit Wasser aus der Dibromacetophenon-carbonsäure hervorgehen zu sehen:



¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 18, 1259 [1885].

In der Tat geht der Bromkörper, wenn man ihn mit etwa 15 Teilen Wasser kocht, in etwa 10 Minuten unter Abspaltung des gesamten Broms als Bromwasserstoff in Lösung; diese liefert beim Verdunsten eine etwas schmierige Krystallmasse, die nach dem Anreiben mit wenig Chloroform auf Ton abgesogen wird. Aus wenig warmem Wasser schießt das Produkt in farblosen Tafeln vom Schmp. 152° an. Der Körper hat auch die erwartete Zusammensetzung $C_9H_6O_4$.

0.1433 g Sbst.: 0.3185 g CO_2 , 0.0493 g H_2O .

$C_9H_6O_4$. Ber. C 60.67, H 3.37.

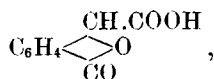
Gef. » 60.61, » 3.82.

Seine wäßrige Lösung reagiert stark sauer, die ammoniakalische liefert beim freiwilligen Verdunsten das Ammoniumsalz in derben Prismen, deren wäßrige Lösung 1. mit Kupfersulfat himmelblaue zarte Nadelsterne, 2. mit Bleinitrat zarte Nadelchen, 3. mit Silbernitrat schwer lösliche Nadelchen der entsprechenden Salze gibt. Auch das Silbersalz hat die erwartete Formel $C_9H_5O_4Ag$.

0.2140 g Sbst.: 0.0800 g Ag.

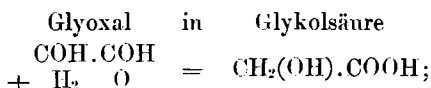
$C_9H_5O_4Ag$. Ber. Ag 37.68. Gef. Ag 37.39.

Es liegt also eine einbasische Säure vor. Allein es mußte überraschen, daß die Substanz weder Fehlingsche noch ammoniakalische Silberlösung reduzierte, also keine Aldehydreaktionen zeigte, auch nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin nach Art der Aldehyde oder Ketone reagierte; demnach konnte sie nicht die erwartete Phthalonaldehydsäure, $CO_2H.C_6H_4.CO.CO_2H$, sein; in der Tat stimmen denn auch die beschriebenen Eigenschaften völlig mit denen überein, die für die mit der Phthalonaldehydsäure isomeren Phthalid-carbonsäure,



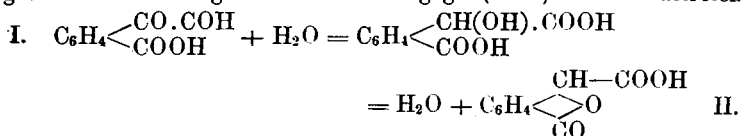
von Th. Zincke und Schmidt¹⁾ angegeben werden. Zur weiteren Bestätigung verwandelte ich das Produkt mit Holzgeist und Salzsäure in den Methylester, der denn auch den von jenen Autoren beobachteten Schmp. 53—54° zeigte.

Um die Umlagerung der wohl zuerst entstandenen Phthalonaldehydsäure I in Phthalidcarbonsäure II zu verstehen, erinnere man sich an den Übergang von



¹⁾ Diese Berichte **27**, 743 [1894].

denn auch im vorliegenden Fall kann man intermediär eine Anlagerung der Elemente des Wassers annehmen, die aber alsdann, da Gelegenheit zur Bildung eines δ -Lactons gegeben ist, wieder austreten:



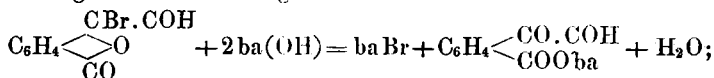
Dafür, daß intermediär Phthalonaldehydsäure wirklich auftritt, läßt sich anführen, daß eine Lösung der Dibromacetophenoncarbonsäure in kaltem, verdünntem Alkali Fehlingsche Lösung beim Erwärmen reduziert, während die Phthalidcarbonsäure kein Reduktionsvermögen besitzt.

Auf denselben Vorgang muß man die folgende Umsetzung zurückführen, bei welcher ebenfalls Phthalidcarbonsäure statt des erwarteten

Formyloxyphthalids, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COH} \\ \text{CO} \end{array}$, auftritt. Wird nämlich das

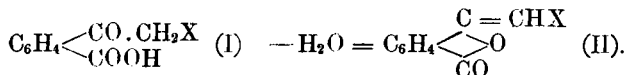
oben beschriebene Formyl-brom-phthalid (0.5 g). $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CBr} \cdot \text{COH} \\ \text{CO} \end{array}$,

mit 14 ccm 0.3-n. Barytwasser (= 2 Äquiv.) übergossen, so entsteht momentan völlige Lösung, worauf sich schnell ein pulvrig-kristallinisches Bariumsalz abscheidet. Letzteres saugt man ab, löst es in Salzsäure und dampft die Lösung ein, wonach dem Rückstand Phthalid-o-carbonsäure mit Äther entzogen werden kann. Offenbar ist die Umsetzung zunächst wie folgt verlaufen:



es entsteht also ein Salz der Phthalonaldehydsäure, die dann wie oben in Phthalidcarbonsäure übergeht.

4. Gegen Schwefelsäure. Wie vor längerer Zeit¹⁾ gezeigt, lassen sich manche Keton-o-carbonsäuren (I) durch Wasserentziehung mittels konzentrierter Schwefelsäure leicht in ungesättigte Lactone (II) überführen:



Ein derartiger Versuch blieb bei der oben beschriebenen Bromacetophenoncarbonsäure, welche das bekannte Brommethylphthalid hätte liefern müssen, erfolglos²⁾.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte **17**, 2526 [1884].

²⁾ Mit Bromwasserstoff-Eisessig ist diese Anhydrierung durchführbar, s. S. 73.

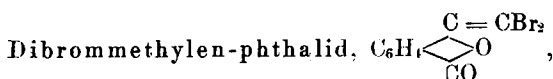
Dagegen glückte es bei der Dibromacetophenon-*o*-carbonsäure.

Wenn man nämlich letztere (1 g) mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, die gelbliche Lösung dann auf Eisbrei gießt und das ausgeschiedene, bald erstarrte, weiße Gerinnsel aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, so erhält man zarte, flache Nadeln vom Schmp. 139—140°. Zur Analyse wurden sie nur bei 50° getrocknet, da sie bei 100° anscheinend bereits teilweise zerfallen. Nach der Analyse:

0.1864 g Sbst.: 0.2315 g AgBr.

$C_9H_4O_2Br_2$. Ber. Br 52.62. Gef. Br 52.85,

hat sich



gebildet.

Um die ungesättigte Natur des Produktes zu erweisen, erhitzte man 0.6 g in 2 ccm Chloroform mit 0.3 g Brom in 3 ccm Chloroform ca. 2 Stunden auf dem Dampfbade, ohne daß jedoch Entfärbung eintrat. Dagegen war die Bromfarbe im direkten Sonnenlicht nach etwa 1 Stunde verschwunden. Man dampfte die Lösung ein; der verbliebene Sirup erstarrte krystallinisch beim Verreiben mit etwas Benzol und wurde in 2.5 ccm siedendem Essigester gelöst; beim Erkalten schieden sich glänzende, rings ausgebildete, kurze, derbe Säulen aus. Sie bestehen aus



0.1299 g Sbst.: 0.2123 g AgBr.

$C_9H_4O_2Br_4$. Ber. Br 68.96. Gef. Br 69.53.

Die Substanz schmilzt bei 160—161° unter Rötung und Aufperlen.

Auch bei dieser Untersuchung habe ich mich der geschickten Unterstützung des Hrn. Dr. Albert Lieck zu erfreuen gehabt.