

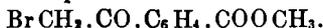
602. S. Gabriel: Über  $\omega$ -Bromacetophenon-*o*-carbonsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1907.)

Die von mir kürzlich<sup>1)</sup> beschriebene, in der Überschrift genannte Säure  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  ist wegen des leicht beweglichen Broms, ihrer Keton- und Säurenatur und endlich infolge der Orthostellung der beiden Seitenketten eine äußerst reaktionsfähige Substanz. Einige ihrer Umsetzungen habe ich bereits letzthin geschildert.

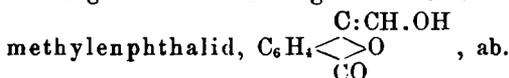
Von einigen weiteren Umbildungen, die sie selbst bezw. ihr Ester unter dem Einfluß verschiedener Agenzien erfährt, soll im folgenden die Rede sein.

I.  $\omega$ -Bromacetophenon-*o*-carbonsaures Methyl,

Zur *Darstellung* dieses bereits (S. 73) beschriebenen Esters braucht man die Säure nicht erst zu isolieren. Man verfährt vielmehr zweckmäßiger wie folgt: 10 g Acetophenon-*o*-carbonsäure in 40 ccm heißem Eisessig werden mit 20 ccm Bromeisessig (= 10 g Brom) auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung erwärmt; dann kühlt man die Lösung sofort ab, verjagt den Eisessig bei 50° im Vakuum, löst den hinterbliebenen Sirup (15 g) ohne das Gefäß zu wechseln in 45 ccm Holzgeist und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein. Die Flüssigkeit wird auf Eis gegossen, das dabei ausfallende Öl nach dem Abgießen der wäßrigen Schicht mit Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung zur Entfernung der unveränderten Säure mit Wasser und Natriumbicarbonat geschüttelt. Beim Verdunsten hinterläßt dann der Äther einen hellgelben Sirup (14 g), den man mit 5 ccm Alkohol vermischt und in Eis stellt, wobei ein harter Krystallkuchen entsteht. Auf Ton gestrichen hinterläßt er den gewünschten Ester als schneeweiße Krystallmasse (10 g) vom Schmp. 61—62°.

Der Ester ist unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar.

Ein Versuch, das Halogen gegen Hydroxyl ohne gleichzeitige Verseifung auszutauschen, verlief erfolglos: Beim Eintröpfeln von 5 ccm *n*-Natron in eine Lösung von 1.3 g Bromester in 10 ccm Holzgeist entstand nämlich eine anfänglich schmutzig violette, dann orangerote Färbung und aus der Lösung schied sich beim Stehen über Nacht Oxy-



<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 72 [1907].

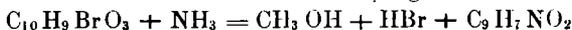
## 1. Verhalten des Esters in alkoholischer Lösung gegen Ammoniak.

Eine Lösung von 15 g Bromester in 75 ccm Holzgeist wird bei 30—40° mit 30 ccm 4-n. wäßrigem Ammoniak<sup>1)</sup> vermischt und die schwachrote Lösung über Nacht im verschlossenen Kölbchen stehen gelassen. Im Verlauf dieser Zeit haben sich gelbliche Krystalle (ca. 2.6 g) abgesetzt; aus siedendem Alkohol, in dem sie mäßig löslich, schießt die Substanz in quadratischen Blättchen an, welche bei 176—178° unter Bildung eines gelblichen Schaumes schmelzen, sich nicht in Ammoniak und kaltem, wohl aber in heißem Alkali lösen (die Lösung reduziert Fehlingsches Reagens) und den Analysen zufolge die Formel  $C_9H_7NO_2$  besitzen:

0.1371 g Sbst.: 0.3361 g  $CO_2$ , 0.0551 g  $H_2O$ . — 0.1852 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 767 mm).

$C_9H_7NO_2$ . Ber. C 67.08, H 4.34, N 8.70.  
Gef. » 66.85, » 4.47, » 8.73.

Die Substanz ist also nach der Gleichung



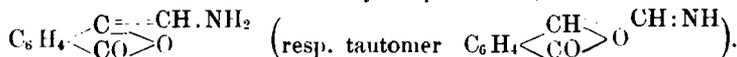
entstanden. Somit kommen die Konstitutionsformeln



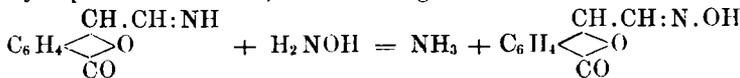
in Betracht.

Nach seinem Verhalten gegen Hydroxylamin verdient die Formel II den Vorzug; der Körper ist also

Amidomethylenphthalid,



Kocht man nämlich eine Lösung von je 0.5 g der fraglichen Substanz, Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in 50 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler und verjagt dann den Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten zarte, farblose Nadeln (0.15 g) vom Schmp. 154—155° ab, welche sich im Gegensatz zum Ausgangsmaterial leicht in kalten Alkalien lösen, mit dem früher<sup>2)</sup> beschriebenen Oxim aus Oxy-methylenphthalid identisch, also wie folgt entstanden sind:



0.1750 g Sbst.: 12.2 ccm (18°, 750 mm).

$C_9H_7NO_3$ . Ber. N 7.91. Gef. N 7.95.

<sup>1)</sup> Durch Benutzung von alkoholischem Ammoniak wird die Ausbeute an  $C_9H_7NO_2$  nicht vermehrt.

<sup>2)</sup> S. 76.

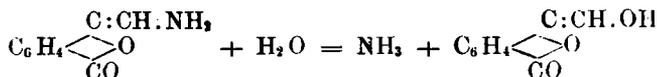
Durch den Einfluß der Salzsäure erfährt der Amidokörper eine eigenartige Umlagerung: Rührt man 1 g mit wenig Wasser an und fügt dann unter Umrühren schnell 10 ccm rauchender Salzsäure von 0° hinzu, so tritt meist vorübergehend klare Lösung ein, die dann aber sehr schnell zu einem Brei farbloser Nadelbüschel (A) eines Chlorhydrats geseht. Letzteres verliert nach dem Abfiltrieren beim Auswaschen und Trocknen alles Halogen, und ist im Gegensatz zur ursprünglichen Amidoverbindung leicht löslich in Ammoniak. Aus viel siedendem Alkohol schießt die halogenfreie Substanz in oblongen Täfelchen resp. schiff förmigen Krystallen an, die von etwa 200° an sintern und gegen 207° zu einem rotgelben Schaum zusammenschmelzen. Ihre Lösung in kaltem Ammoniak gibt 1. mit Silbernitrat eine schwarze Fällung und 2. mit verdünnter Salzsäure eine farblose, pulvrige Fällung, die aus der Substanz vom Schmp. 207° besteht: Sie ist offenbar isomer mit der vorbeschriebenen Amidoverbindung  $C_9H_7NO_2$  (Schmp. 176–178°).

0.1702 g Sbst.: 0.4130 g  $CO_2$ , 0.0675 g  $H_2O$ . — 0.1625 g Sbst.: 11.6 ccm N (16°, 780 mm).

$C_9H_7NO_2$ . Ber. C 67.08, H 4.34, N 8.70.  
Gef. » 66.19, » 4.41, » 8.58.

Anscheinend dieselbe Substanz wird auch auf anderem Wege (s. S. 4231) erhalten.

Dampft man das salzsaure Filtrat von der Krystallabscheidung (A) im Vakuum ein, so verbleibt ein Rückstand, in dem sich Salmiak und Oxymethylenphthalid leicht nachweisen lassen: somit ist durch die andauernde Wirkung der Salzsäure ein Teil des Amidomethylenphthalids gemäß der Gleichung



zerlegt worden.

## 2. Verhalten des Esters gegen wäßriges Ammoniak.

3 g Bromacetophenoncarbonsäuremethylester werden feingepulvert mit 50 ccm 2-n. wäßrigem Ammoniak unter Kühlung übergossen und auf der Maschine geschüttelt. Nach etwa 3 Stunden ist eine klare, gelbe Lösung entstanden, die man in vacuo bei 50° eindampft. Es verbleibt ein krystalldurchsetzter, gelber Sirup: er wird in 5 ccm lauwärmer Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.49$ ) gelöst; die vom Bromammonium abgegossene Lösung erstarrt beim Erkalten über Nacht zu Krystallen (A), die man absaugt, auf Ton streicht, in 2 ccm lauem Wasser löst und dann mit 2 ccm Bromwasserstoffsäure versetzt, wonach beim Abkühlen in Eis quadratische resp. oblonge Tafeln (1.20 g)

anschießen. Sie färben sich von 130° an rosa, höher erhitzt immer dunkler und sind schließlich gegen 260° schmutziggelb geworden, ohne daß Schmelzung eintrat.

0.2202 g Sbst.: 0.1602 g AgBr. — 0.1763 g Sbst.: 0.2709 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.1752 g Sbst.: 16.5 ccm N (19°, 754 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 41.70, H 4.25, N 10.81, Br 30.89.

Gef. » 41.91, » 4.41, » 10.74, » 30.97.

Die Substanz ist äußerst leicht in Wasser löslich. Offenbar lag also ein Bromhydrat C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HBr vor.

Zwecks Isolierung der Base wurde die wäßrige Lösung des Bromkörpers mit feuchtem Silberoxyd so lange versetzt und geschüttelt, bis eine Probe mit salpetersaurer Silbernitratlösung nicht mehr Fällung gab, und dann das Filtrat im Vakuum bei 50° eingedampft. Der krystallinische Rückstand schoß aus viel siedendem Aceton in glitzernden, wetzsteinähnlichen Krystallen an; diese sintern und werden dunkler von 100° an und schmelzen bei 144—145° zu einer gelbroten Flüssigkeit. Die Analyse

0.1719 g Sbst.: 23.1 ccm N (18°, 760 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 15.73. Gef. N 15.52.

stimmt auf die erwartete Formel C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das ist

*o*-Amidoacetophenon-*o*-carbonsäureamid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \text{CO.CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{CO.NH}_2 \end{matrix}$ .

Die Base löst sich äußerst leicht in Wasser, gibt mit wenig konzentrierter Salzsäure ein krystallisiertes Chlorhydrat, mit Platin- und Goldchlorid keine Fällung und mit Pikrinsäure ein Pikrat in flachen Nadeln, die sich von 175° an dunkel färben und bei 214—215° zu einem blutroten Schaum werden.

Dampft man die saure Mutterlauge des Bromhydrats (A) auf dem Wasserbade ein (zweckmäßig, nachdem man sie im Kolben einige Stunden lang auf 100° erhitzt hatte, wobei sie in einen rotgelben Krystallbrei übergegangen war), so hinterbleibt eine rotgelbe Masse, die man durch Auskochen mit 50-prozentiger Essigsäure von Verunreinigungen, u. a. Salmiak, befreit. Das Ungelöste kann aus etwa 50 T. siedendem Anilin umkrystallisiert werden und bildet dann orangerote, flache Nadelbüschel. Diese färben sich im Capillarrohr von ca. 350° immer dunkler rot, wobei ein Teil in roten Nadeln sublimiert, beginnen gegen 390° zu sintern, indem sich oberhalb der Substanz ein dunkler Ring bildet; schließlich schmilzt die fast schwarz gewordene Substanz gegen 415° unter schwachem Perlen. Auf dem Uhrglas vorsichtig erhitzt, sublimiert der rote Körper ohne Schmelzung in orangeroten, flachen Nadeln.

Der Analyse zufolge:

0.1240 g Sbst.: 0.3420 g CO<sub>2</sub>, 0.0415 g H<sub>2</sub>O. — 0.1260 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 743 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>NO. Ber. C 75.53, H 3.50, N 9.79.

Gef. » 75.21, » 3.72, » 9.85

ist die Substanz aus dem Amid C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach der Gleichung



entstanden.

Im Hinblick auf ihren hohen Schmelzpunkt und ihre Schwerlöslichkeit kommt der gefärbten Substanz aber offenbar ein Multiplum von C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>NO als Molekularformel zu, über welche weitere Versuche entscheiden müssen.

## II. ω-Bromacetophenon-*o*-carbonsäure.

### 1) Gegen Ammoniak.

5 g der Säure werden unter Kühlung und Schütteln mit 50 ccm 2-n. wäßrigem Ammoniak gelöst und die anfangs gelbe, dann himbeerrot gewordene Flüssigkeit solange mit verdünnter Bromwasserstoffsäure versetzt, als eine Trübung erfolgt; nun wird die Lösung durch Schütteln mit etwas Tierkohle und Ausäthern geklärt und im Vakuum bei 50° eingedampft, der verbliebene gelbe Rückstand durch Waschen mit etwas Wasser vom Bromammonium befreit und in siedendem Holzgeist gelöst. Die Lösung wird mit Kohle entfärbt und gibt erst bei starkem Einengen geringe Mengen eines hellgelben Krystallpulvers (ca. 0.05 g), welches aus kurzen, beiderseits zugespitzten Prismen resp. wetzsteinähnlichen Krystallen besteht. Nach dem Schmp. 205—207° (unter vorangehender Sinterung), seiner Löslichkeit in Ammoniak, Wiederfällbarkeit durch Säuren, dem Verhalten gegen starke Salzsäure (Lösung, die bald zu einem pulvrigen Krystallbrei erstarrt) sowie durch die Analysen:

0.1311 g Sbst.: 0.3200 g CO<sub>2</sub>, 0.0550 g H<sub>2</sub>O. — 0.1163 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 747 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 67.08, H 4.34, N 8.70.

Gef. » 66.56, » 4.66, » 8.00

ist die Substanz offenbar identisch mit der weiter oben<sup>1)</sup> beschriebenen Substanz C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> und ihre Gelbfärbung offenbar nur auf Verunreinigung zurückzuführen.

Durch Kochen mit Salzsäure geht sie in den ebenfalls früher (l. c.) beschriebenen hochmolekularen, orangefarbenen Körper über.

<sup>1)</sup> S. 4229.

Die Bildung des Körpers vom Schmp. 205—207° aus der bromierten Säure ist sehr einfach durch das Schema



wiedergegeben; es läge nahe, ihm die Konstitution



zu erteilen, d. h. ihn als 4-Oxyisocarbostyryl aufzufassen; allein diese Substanz<sup>1)</sup> wird gegen 200° rot, ist bei 250° noch nicht geschmolzen und durch ihren spontanen Übergang in Carbindigo in alkalischer Lösung charakterisiert.

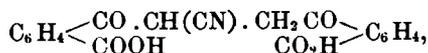
Somit bedarf es weiterer Versuche zur Aufklärung der Konstitution.

## 2. Gegen Cyankalium.

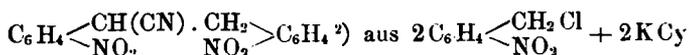
Wie in der ersten Abhandlung gezeigt worden ist, entsteht aus der Bromacetophenoncarbonsäure und Cyankalium ein Cyanid  $C_{19}H_{13}NO_6$  nach der Gleichung:



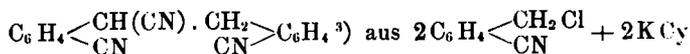
Die nächstliegende Formulierung desselben als



welche an die analoge Bildung von



und von



erinnert, ist auszuschließen, da die Substanz keine Carboxylgruppen enthält, insofern sie nicht von Ammoniak aufgenommen wird.

Nach dem Gesamtverhalten des neuen Körpers halte ich es für wahrscheinlich, daß die bromierte Säure (I) unter dem Einfluß des Cyankaliums zunächst in Formylphthalid (II) (= Oxymethylenphthalid) übergeht und dieses, als Aldehyd, die Benzoinkondensation zu einer (nicht

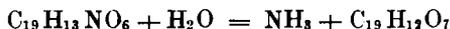
<sup>1)</sup> S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte **33**, 985, 996 [1900].

<sup>2)</sup> E. Bamberger, diese Berichte **19**, 2637 [1886]

<sup>3)</sup> S. Gabriel und Th. Posner, diese Berichte **27**, 2492 [1894].



Formel  $C_{19}H_{12}O_7$ ; seine Entstehung aus dem Cyanid wird durch die Gleichung



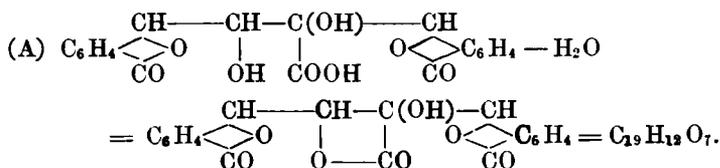
ausgedrückt.

0.1514 g Sbst.: 0.3621 g  $CO_2$ , 0.0504 g  $H_2O$ . — 0.1465 g Sbst.: 0.3500 g  $CO_2$ , 0.0503 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{12}O_7$ . Ber. C 64.77, H 3.41.  
Gef. > 65.22, 65.15, > 3.70, 3.82.

Unter sehr geringem Druck vorsichtig erhitzt, ist er unzersetzt destillierbar. Aus heißer Salpetersäure fällt er durch Wasser unverändert aus und wird in Eisessig von Chlor nicht merklich angegriffen.

Unter Zugrundelegung der obigen Konstitutionsformel des Cyanids erscheint das neue Lacton  $C_{19}H_{12}O_7$  als ein Trilacton; das Cyanid würde nämlich durch Verseifung von  $.CN$  zu  $.COOH$  zunächst eine Oxydilactonsäure (A) ergeben haben, und aus ihr würde durch nachfolgendem Wasseraustritt das neue Trilacton  $C_{19}H_{12}O_7$ , wie folgt, entstanden sein:



Umsetzungen des Lactons,  $C_{19}H_{12}O_7$  (Schmp. 245°).

a) mit Kalilauge.

$\alpha$ -Lactonsäure,  $C_{19}H_{14}O_8$  (Schmp. 199—200°).

1 g Lacton  $C_{19}H_{12}O_7$  werden in 10 ccm Wasser verteilt und durch Zusatz von 1.5 ccm 33-prozentiger Kalilauge in Lösung gebracht. Man übersättigt nach 1 Stunde stark mit verdünnter Salzsäure; die Lösung bleibt darnach zunächst klar, erstarrt aber bald unter Abscheidung einer pulvrigen Masse (0.95 g), die man absaugt. Mit Wasser aufgeschlämmt und dann mit Ammoniak übergossen, löst sie sich momentan, um gleich darauf zu einem Brei feiner Nadeln (0.45 g) eines Ammoniumsalzes (M) zu erstarren.

Man saugt (M) ab; über das Filtrat siehe weiter unten. (M) löst sich schwer in kaltem, leicht in lauwarmem Wasser, und diese Lösung gibt mit Salzsäure eine pulvrige Fällung, die aus schief abgeschnittenen, gipsähnlichen Prismen besteht; sie lösen sich nicht merklich in kochendem Wasser. Die Ausbeute betrug ca. 0.35 g. Die Substanz sintert von etwa 190° und schmilzt bei 199—200° unter starkem Schäumen.

Der Analyse zufolge liegt eine Säure  $C_{19}H_{14}O_8$  vor, die, zum Unterschied von einer später erwähnten Isomeren,  $\alpha$ -Lactonsäure genannt werden möge.

0.1557 g Sbst.: 0.3511 g  $CO_2$ , 0.0533 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{14}O_8$ . Ber. C 61.62, H 3.78.

Gef. » 61.49, » 3.78.

Sie ist einbasisch, da das oben erwähnte Ammoniumsalz, welches den Schmelzpunkt  $188^\circ$  (unter Schäumen) zeigt, nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  folgende Werte lieferte:

0.1631 g Sbst.: 5 ccm N ( $16^\circ$ , 759 mm).

$C_{19}H_{13}O_8 \cdot NH_4$ . Ber. N 3.62. Gef. N 3.57.

Das Bariumsalz ist noch schwerer löslich; es fällt aus einer Lösung des Ammoniumsalzes durch Chlorbarium in sehr gut ausgebildeten, schief abgeschnittenen Prismen aus.

Die  $\alpha$ -Lactonsäure,  $C_{19}H_{14}O_8$  (Schmp.  $199-200^\circ$ ), ist durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser aus dem Lacton  $C_{19}H_{12}O_7$  (Schmp.  $245^\circ$ ) hervorgegangen, d. h. einer der drei Lactonringe ist aufgesprengt worden. Offenbar ist es nicht der mittlere; dann hätte sie nämlich die Konstitution (A) der oben angenommenen Oxydilactonsäure und müßte durch Wasseraustritt in das ursprüngliche Trilacton  $C_{19}H_{12}O_7$  (Schmp.  $245^\circ$ ) zurückgehen; das ist aber nicht der Fall.

Löst man nämlich 0.5 g  $\alpha$ -Lactonsäure in 10 ccm siedendem Eisessig, dampft die Lösung auf etwa 4 ccm ein und fügt dann tropfenweise 3 ccm heißes Wasser hinzu, so schießen beim Erkalten farblose, würfelförmige Krystalle an, welche von ca.  $170^\circ$  ab sintern, bei  $191-194^\circ$  unter Aufperlen schmelzen, sich nicht in Ammoniak lösen und der Analyse zufolge:

0.1542 g Sbst.: 0.3638 g  $CO_2$ , 0.0495 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{12}O_7$ . Ber. C 64.77, H 3.41

Gef. » 64.34, » 3.57

mit dem ursprünglichen Lacton nicht identisch, sondern isomer sind und von ihm als Isolacton,  $C_{19}H_{12}O_7$  (Schmp.  $191-194^\circ$ ), unterschieden werden mögen.

$\beta$ -Lactonsäure,  $C_{19}H_{14}O_8$  (Schmp. ca.  $190^\circ$ ).

Die wasserunlösliche  $\alpha$ -Lactonsäure,  $C_{19}H_{14}O_8$ , ist nicht das einzige Produkt, welches aus dem Lacton durch die oben beschriebene Behandlung mit Kali und Salzsäure entsteht; dies verrät schon die geringe Ausbeute (ca. 35 %). Man gewinnt nun eine zweite und zwar leicht in heißem Wasser lösliche Isomere, welche  $\beta$ -Lactonsäure,  $C_{19}H_{14}O_8$ , genannt werden mag, wenn man das ammoniakalische Filtrat des Ammoniaksalzes M (s. oben) mit Salzsäure übersättigt,

worauf sich allmählich ein Krystallpulver absetzt. Dies ist im Gegensatz zur  $\alpha$ -Lactonsäure leicht löslich in heißem Wasser (auch in Alkohol), gibt kein schwer lösliches Ammoniumsalz und schießt aus heißem Wasser in flachen, schief abgeschnittenen Nadeln an.

0.1602 g Sbst.: 0.3638 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> Ber. C 61.62, H 3.78.

Gef. » 61.94, » 3.83.

Die  $\beta$ -Lactonsäure hat keinen sehr scharf bestimmbareren Schmelzpunkt; bei etwa 180° schäumt sie stark auf und liefert eine trübe, schwachgelbe Masse, die gegen 190° völlig klar wird.

In heißem Eisessig gelöst, verliert sie die Elemente des Wassers, und zwar scheidet sich danach beim Erkalten der Lösung das Lacton C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> vom Schmp. 245° ab; wie oben erwähnt, liefert dagegen die  $\alpha$ -Lactonsäure (Schmp. 199—200°) bei gleicher Behandlung das Isolacton (Schmp. 191—194°).

*b) Verhalten des Lactons C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (Schmp. 245°) gegen Baryt.*

1. In der Kälte. Beim Schütteln von 0.7 g feingepulvertem Lacton mit 21 ccm 0.5-n. Barytwasser (d. h. ca. 5 Äq.) entsteht momentan eine schwach gelbe Lösung, die sich aber bald unter Abscheidung eines pulvrigen Bariumsalzes (B) trübt. Man fügt jetzt<sup>1)</sup> 1.5 ccm rauchende Salzsäure hinzu und läßt die zunächst klare Lösung 1 Stunde stehen; das abgeschiedene Krystallpulver (0.5 g) wird abgesogen und mit 10 ccm Wasser ausgekocht (W), wobei 0.2 g Substanz zurückbleiben, die sich nach dem Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure identisch erwiesen mit der zuvor beschriebenen  $\alpha$ -Lactonsäure vom Schmp. 199—200° (unter Schäumen).

0.1630 g Sbst.: 0.3685 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 61.72, H 3.78.

Gef. » 61.65, » 3.85.

Auch im Verhalten gegen Essigsäure und durch ihr schwer lösliches Barium- und Ammoniumsalz stimmte sie mit der  $\alpha$ -Lactonsäure überein.

$\gamma$ -Lactonsäure, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>.1 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O (Schmp. ca. 190°).

Aus dem wäßrigen Filtrat (W) schieden sich beim Erkalten salpeterähnliche Nadeln ab, welche in ammoniakalischer Lösung mit überschüssigem Ammoniak eine Fällung von Ammoniaksalz, mit Chlorbarium keine Fällung und mit Silbernitrat beim Stehen ein Silbersalz, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>AgO<sub>8</sub>, in Krystalldrusen oblonger Nadeln gaben.

<sup>1)</sup> d. h. sobald die Abscheidung des Bariumsalzes beginnt. Wartet man dagegen alsdann noch 5 Minuten oder länger mit dem Zusatz der Salzsäure, so erhält man nicht  $\alpha$ - und  $\gamma$ -, sondern nur  $\gamma$ -Lactonsäure.

0.2101 g Sbst.: 0.0472 g Ag. — 0.1795 g Sbst.: 0.0405 g Ag.

$C_{19}H_{13}AgO_8$ . Ber. Ag 22.64. Gef. Ag 22.49, 22.56.

Es liegt somit eine einbasische Säure vor, welche indes anscheinend nicht mit den vorher beschriebenen Lactonsäuren  $C_{19}H_{14}O_8$  übereinstimmt, insofern sie  $1\frac{1}{2}$  Molekül Wasser enthält. Bei  $50^\circ$  getrocknet ergaben:

0.1582 g Sbst.: 0.3347 g  $CO_2$ , 0.0634 g  $H_2O$ . — 0.1790 g Sbst.: 0.3757 g  $CO_2$ , 0.0738 g  $H_2O$ . — 0.1579 g Sbst.: 0.3293 g  $CO_2$ , 0.0615 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{14}O_8 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 57.42, H 4.28.

Gef. > 57.68, 57.23, 56.87, > 4.45, 4.58, 4.33.

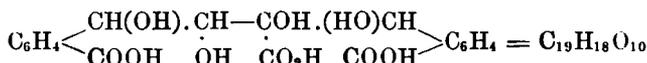
Der Schmelzpunkt der Substanz variiert etwas mit der Schnelligkeit des Erhitzens; so wurde er unter vorangehender Sinterung bei  $190$ – $193^\circ$ ,  $188$ – $189^\circ$ ,  $190$ – $195^\circ$  beobachtet; beim Schmelzen findet Aufschäumen statt. Beim Kochen mit Eisessig verwandelt sich diese Säure, die — zum Unterschied von den übrigen —  $\gamma$ -Lactonsäure,  $C_{19}H_{14}O_8 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , genannt werden mag, gleich der  $\beta$ -Säure in das ursprüngliche Lacton  $C_{19}H_{12}O_7$  vom Schmp.  $245^\circ$  zurück:

0.1518 g Sbst.: 0.3611 g  $CO_2$ , 0.0500 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{12}O_7$ . Ber. C 64.77, H 3.41.

Gef. > 64.88, > 3.66.

Die drei vorherbeschriebenen Lactonsäuren sind einbasisch, also aus dem Lacton  $C_{19}H_{12}O_7$  durch Sprengung nur eines Lactonringes hervorgegangen. Es wurde nun versucht, alle drei im Lacton angenommenen Lactonbindungen aufzuheben und die zugrunde liegende dreibasische Säure



bezw. eines ihrer Salze zu erhalten.

Zu dem Ende wurde das Lacton  $C_{19}H_{12}O_7$  fein pulverisiert (0.4 g) mit 14 ccm 0.25-n. Barytwasser (ca. 3 Äq.) im verschlossenen Kölbchen geschüttelt; das aus der zunächst entstandenen Lösung bald ausgefallene pulvrige Bariumsals ward dann schnell abfiltriert, gewaschen und nur im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, da es sich bei  $100^\circ$  partiell unter Rotgelfärbung zersetzt. Das Salz löste sich völlig in viel Wasser mit deutlich alkalischer Reaktion; es zeigte bei der Analyse nur annähernd den auf das Bariumsals einer dreibasischen Säure,  $C_{19}H_{18}O_{10}Ba_3 = C_{19}H_{12}O_7 + 3BaOH$ , berechneten Bariumgehalt.

0.6298 g Bariumsals: 0.3872 g  $BaSO_4$ . — 0.6046 g Sbst.: 0.3605 g  $BaSO_4$ .

$C_{19}H_{18}O_{10}Ba_3$ . Ber. Ba 33.84. Gef. Ba 36.23, 35.10.

Die diesem Salz entsprechende dreibasische Säure  $C_{19}H_{18}O_{10}$  zu isolieren, gelang nicht; es entstand vielmehr eine einbasische Säure

$C_{19}H_{14}O_8$ , die zweifellos identisch ist mit der oben beschriebenen  $\beta$ -Lactonsäure. Das Bariumsalz gab nämlich mit verdünnter Salzsäure übergossen einen Brei, der nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus heißem Wasser schief abgeschnittene, gegen  $190^\circ$  schmelzende Nadeln lieferte; diese zeigten, bei  $100^\circ$  getrocknet, die Zusammensetzung  $C_{19}H_{14}O_8$ .

0.2016 g Sbst.: 0.4550 g  $CO_2$ , 0.0715 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{14}O_8$ . Ber. C 61.62, H 3.78.

Gef. » 61.55, » 3.94.

Wie erwartet, geht die Säure durch kochenden Eisessig in das Lacton  $C_{19}H_{12}O_7$  vom Schmp.  $245^\circ$  zurück.

Eine neutrale Lösung dieser  $\beta$ -Lactonsäure in Ammoniak gab mit Silbernitrat allmählich flache Nadeln oder Blättchen des Silbersalzes,  $C_{19}H_{13}AgO_8$ :

0.2846 g Sbst.: 0.0640 g Ag.

$C_{19}H_{13}AgO_8$ . Ber. Ag 22.64. Gef. Ag 22.49.

2) Barytwasser in der Wärme. Wie oben mitgeteilt, scheidet sich aus der kalten, anfangs klaren Lösung des Lactons  $C_{19}H_{12}O_7$  (0.4 g) in 3 Äq. Baryt sehr bald ein Bariumsalz aus. Erwärmt man nun das Ganze  $\frac{1}{4}$  Stunde im Kolben auf dem Wasserbade, so wird die Flüssigkeit gelb und der feine Niederschlag geht in eine gröber körnige Fällung (0.25 g) (A) über. Aus ihr läßt sich durch Eindampfen mit Salzsäure, darauf folgendes Waschen mit etwas Wasser und Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser die bei  $152^\circ$  schmelzende Phthalidcarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO} \end{matrix}$ , isolieren. Das Bariumsalz derselben

ist allerdings, wie ein Vergleich mit einer Probe der reinen Säure zeigte, in Wasser leicht löslich; erhitzt man aber die (gelbe) Lösung der Säure in überschüssigem Barytwasser zum Kochen, so fällt das obige pulvrige, unlösliche Salz aus, welches nicht der Phthalidcarbonsäure, sondern der um 1 Mol. Wasser reicheren *o*-Carboxymandelsäure,  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ , angehört, die im Moment ihrer Abscheidung sich zu Phthalidcarbonsäure lactonisiert.

Die Analyse des Barytsalzes A ergab nämlich:

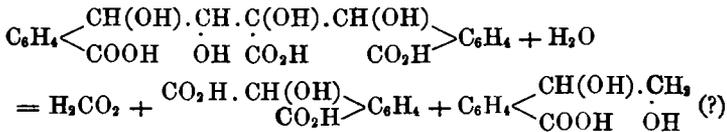
0.3696 g Sbst.: 0.2524 g  $BaSO_4$ .

$C_9H_6O_5Ba$ . Ber. Ba 40.20. Gef. Ba 41.39;

es hat also die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH(OH) \cdot CO}_2 \\ \text{CO}_2 \end{matrix} > Ba$ .

Aus dem Filtrat dieses Salzes kann nach Entfernung des Baryts durch die eben nötige Menge Schwefelsäure und durch Destillation im Vakuum Ameisensäure abgetrieben werden, während ein Harz

hinterbleibt. Es hat demnach unter dem Einfluß des heißen Barytwassers eine Aufspaltung des Lactons  $C_{19}H_{19}O_7$  stattgefunden; die Entstehung der beobachteten Spaltstücke, Phthalidcarbonsäure (resp. Carboxymandelsäure) und Ameisensäure ist unter Zugrundelegung der Formel, welche man der aus dem Lacton  $C_{19}H_{19}O_7$  voraussichtlich entstehenden dreibasischen Säure  $C_{19}H_{18}O_{10}$  zu erteilen hat, leicht zu verstehen:



Für diesen Verlauf der Spaltung spricht auch die Beobachtung, daß beim Erwärmen ( $100^\circ$ ) einer Lösung des Lactons  $C_{19}H_{19}O_7$  in Barytwasser die Alkalität erst dann nicht mehr verschwindet, wenn auf 1 Molekül Lacton mehr als 4 Äq. Baryt hinzugefügt worden sind.

Das Schicksal des mit einem Fragezeichen versehenen dritten Spaltstückes bleibt allerdings noch ungewiß; seine Umsetzungsprodukte liegen offenbar in dem Harz vor, das beim Verdunsten der vom Baryt befreiten Lösung hinterbleibt.

Lacton  $C_{19}H_{19}O_7$  (Schmp.  $245^\circ$ ) und Phosphorpentachlorid.

Werden die beiden Substanzen im Gewichtsverhältnis 1 : 2 schnell gemischt und auf ca.  $160^\circ$  erhitzt, so verflüssigt sich das Gemisch unter Schäumen zu einer gelben Lösung, die bald zu einem Krystallkuchen erstarrt. Man hält die Temperatur noch etwa 5 Minuten inne, läßt abkühlen und vermischt darauf mit etwas Eisessig. Die Krystalle werden abgesogen und aus viel heißem Eisessig umkrystallisiert; sie stellen völlig farblose, quadratische resp. oblonge Plättchen dar. Die Substanz sintert von ca.  $240^\circ$  ab und schmilzt bei  $261-263^\circ$ . Der Analyse zufolge:

0.1525 g Sbst.: 0.3794 g  $CO_2$ , 0.0441 g  $H_2O$

$C_{19}H_{10}O_6$ . Ber. C 68.26, H 2.99

Gef. » 67.85, » 3.21,

scheint sie durch Austritt der Elemente eines Moleküls Wasser aus dem Lacton hervorgegangen zu sein.

Ihre Konstitution soll nach Beschaffung genügenden Materials untersucht werden.

Hrn. Dr. Albert Lieck bin ich für geschickte Unterstützung auch diesmal zu bestem Dank verpflichtet.