

Koenigs angegebenen Schmp. 165°. Worauf die Schmelzpunktserniedrigung beruht, konnte noch nicht festgestellt werden.

0.1664 g Sbst. vom Schmp. 155—156°: 0.1020 g Cl. — 0.2108 g Sbst. vom Schmp. 165°: 0.4345 g CO<sub>2</sub>, 0.1664 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N.HCl. Ber. Cl 15.20, C 56.53, H 8.56.

Gef. » 15.16, » 56.21, » 8.83.

Der Rest des salzsauren Merochinenäthylesters wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure verseift, die Lösung zur Trockne verdampft, die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt, das gelöste Silber in Form von Silbersulfid niedergeschlagen und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Da der harzige Rückstand (Merochinen) keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, wurde er nach der Vorschrift von Koenigs<sup>1)</sup> mit Bromwasser behandelt. Die dabei resultierenden derben, gedrunghenen Prismen schmolzen bei 248—250°, stellten also das bromwasserstoffsäure Brom-merochinen dar.

Bei Ausführung dieser Arbeit hat mich Hr. Dr. W. Schneider wieder auf das tatkräftigste unterstützt, wofür ich ihm warmen Dank schulde.

### 18. Arthur Michael und John E. Bucher: Zur Frage über die Feststellung der Konstitution der Phenyl-naphthalindicarbonsäure; Hrn. Hans Stobbe zur Antwort.

(Eingegangen am 25. November 1907.)

Vor kurzem zeigte Stobbe<sup>2)</sup>, daß das zuerst von uns<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropioisäure dargestellte Anhydrid der im Titel genannten Säure sich auch, neben anderen Produkten, bei der Belichtung des Dibenzalbernsteinsäureanhydrids in Benzollösung bildet. Gleichzeitig wird die Gültigkeit unserer Beweisführung für diese Konstitution, sowie die Richtigkeit eines Teiles unserer Versuchsergebnisse in Zweifel gestellt. Wir möchten im folgenden nachweisen, daß die Einwendungen Stobbes weder in Bezug auf unsere Versuchsergebnisse, noch auf die daraus gezogenen Schlüsse begründet sind.

1. Durch mäßiges Erhitzen des Bariumsalzes mit Bariumhydroxyd erhielten wir etwa 75% der theoretischen Menge an 1-Phenyl-naphthalin. Stobbe führt an, daß das letztere auch auf pyrogene Weise aus Dibenzalbernsteinsäure erhalten werden kann, und er sieht darin einen Grund, anzunehmen, daß solche Reaktionen zu Konstitutionsbestimmungen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **347**, 217 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 3372 [1907]. <sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. **20**, 89 [1898].

wenig geeignet seien. Da solche pyrogene Zersetzungen unter Wasserstoffabspaltung vor sich gehen und das Anhydrid der betr. Stobbeschen Säure schon an der Luft zum Teil zu unserem Anhydrid oxydiert wird, so war es wohl vorauszusehen, daß auch Phenylnaphthalin unter den Produkten einer solchen tiefgehenden Zersetzung auftreten würde. Aus diesem Resultat aber zu folgern, daß die fast glatte Bildung eines Kohlenwasserstoffs durch eine von jener wesentlich verschiedene Reaktion, nämlich aus dem Salz einer organischen Säure und Bariumhydroxyd bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, nicht zum Stammkohlenwasserstoff der Säure führe, wie überhaupt diese so häufig benutzte Methode aus dem Grunde anzuzweifeln, daß die destruktive Zersetzung gewisser ungesättigter organischer Körper zu komplizierten Resultaten führen kann, ist jedenfalls ohne Berechtigung.

2. Die von uns »aufgestellte« Konstitution soll nun nach Stobbe<sup>1)</sup> erst durch die von ihm beobachtete Entstehung von *o*-Benzoylbenzoesäure durch Oxydation des Anhydrids mit Chromsäure gestützt werden. Tatsächlich ist aber dies nicht eine neue Beobachtung, da die Bildung dieser Säure schon von uns<sup>2)</sup> nachgewiesen worden ist; dies ist auch in unserer Arbeit angeführt.

3. Wir oxydierten das Anhydrid mit Kaliumpermanganat und erhielten bei wiederholt ausgeführten Versuchen stets in guter Ausbeute eine Tetracarbonsäure, deren Konstitution als Diphenyltetracarbonsäure scharf bewiesen wurde<sup>3)</sup>. Stobbe erhielt dagegen »selbst bei sehr vorsichtiger Oxydation immer nur harzige Säuren: Oxalsäure, Benzoesäure<sup>4)</sup>; das Verfahren führte ihn »trotz Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen, zu verschiedenen Resultaten, ein Umstand, der wahrscheinlich auch die Abweichungen unserer Befunde von denen Michaels und Buchers erklären wird«<sup>4)</sup>. Da Stobbe die Oxydation nicht nach den von uns gemachten Angaben ausgeführt hat, so ist diese und die folgende Ansicht, »daß diese Reaktion wenig zur Aufklärung der Konstitution beitragen kann«<sup>4)</sup>, unerklärlich. Wir verwandten auf 1 Teil des Anhydrids mehr als 5 Teile Permanganat,

<sup>1)</sup> loc. cit. 3374.    <sup>2)</sup> loc. cit. 112.

<sup>3)</sup> Nach einer Untersuchung des einen von uns (Bucher) besteht das von uns früher beschriebene Nebenprodukt (S. 107) zum größten Teil aus einem Gemisch der isomeren 1-Phenyl-Phenyl-*o*-glyoxyl-3.5.6-tricarbon- und 1-Phenyl-Phenyl-*m*-glyoxyl-2.5.6-tricarbon-säure; gleichzeitig entsteht stets etwas *o*-Benzoylbenzoesäure, deren Bildung Stobbe (vergl. S. 3375) übersehen hat. Die zunächst genannten Zwischenstufen der Oxydation zur Diphenyltetracarbonsäure bilden sich reichlicher bei Anwendung von weniger Permanganat. (2.5 Teilen).

<sup>4)</sup> loc. cit. 3375.

wobei der Versuch entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder bei  $100^{\circ}$  durchgeführt wurde, während Stobbe zu seinen Versuchen etwa  $2\frac{1}{2}$  Teile des Oxydationsmittels anwandte und mit Eis kühlte<sup>1)</sup>.

4. Durch Erhitzen des Anhydrids mit wasserhaltiger Essigsäure und Zink erhielten wir neben einem sauren auch ein neutrales krystallisiertes Produkt, welches sich als das dem Anhydrid entsprechende Lacton erwies. Stobbe<sup>2)</sup> gibt an, diesen Versuch wiederholt und dabei ein bei gleicher Temperatur schmelzendes Produkt erhalten zu haben, woraus das Phenyltetrahydronaphthalincarbonsäureanhydrid (Schmp.  $155^{\circ}$ ), nicht aber das oben erwähnte Lacton habe isoliert werden können. Stobbe hat in diesem Versuch ebenso wenig wie im früheren unsere Bedingungen eingehalten; anstatt mit Zink und Essigsäure zu reduzieren, setzte er zu der heißen Lösung des Anhydrids in Eisessig wiederholt Zink und Schwefelsäure zu. Bei der Bearbeitung des Reduktionsproduktes haben wir den sauren Anteil zunächst durch Behandlung mit Natriumcarbonatlösung entfernt; Stobbe dagegen wandte Acetylchlorid an, wodurch die gebildete Tetrahydrodicarbonsäure anhydriert wurde, und krystallisierte das entstandene Produkt aus einem Äther-Petroläther-Gemisch. Es ist augenscheinlich, daß ein solches Verfahren die Trennung eines neutralen von einem sauren Körper wesentlich erschweren muß, auch liegt in der Isolierung des Anhydrids kein Beweis, daß die beim Umkrystallisieren desselben erhaltenen Lösungen nicht das Lacton enthielten.

Der eine von uns (Bucher) hat das Lacton nach unserer Vorschrift mehrmals dargestellt. Dasselbe ist in kaltem Natriumcarbonat unlöslich, wird aber von heißer Natronlauge unter Salzbildung gelöst; Zusatz von Mineralsäure fällt wahrscheinlich die dem Lacton entsprechende Hydroxysäure, da die Fällung erst beim Stehen wieder in Carbonatlösung unlöslich wird. Molekulargewichtsbestimmungen in Aceton bewiesen die Formel  $C_{16}H_{12}O_2$ .

Stobbe<sup>3)</sup> zitiert eine Stelle aus einer später veröffentlichten Arbeit des einen von uns<sup>4)</sup>, wonach aus der Bildung des Phenyl-naphthalins aus der Dicarbonsäure deren Konstitution »einwandfrei« bewiesen werden soll; man wird aber in der betr. Arbeit vergebens nach einer solchen Angabe suchen. Es genügte auch uns nicht jene einzelne Reaktion, um unsere Ansicht über die Konstitution der

1) Daß Stobbe auf diese Weise 63% Benzoesäure erhalten konnte, ist jedenfalls bemerkenswert, da der vorhandene Sauerstoff selbst mit Hilfe des hydrolytisch wirkenden Wassers zu einer solchen Ausbeute nicht ausreicht.

2) loc. cit. 3376 und 3377.

3) S. 3373. 4) Michael, diese Berichte **39**, 1911 [1906].

Dicarbonssäure zu begründen, sondern wir haben sämtliche Beobachtungen der ausgedehnten Untersuchung dazu herbeigezogen.

Daß Hr. Stobbe zur Aufklärung der vorliegenden Frage beigetragen habe, können wir nicht zugestehen. Wir meinen sogar, daß seine Arbeit die Lösung des Problems unsicher machen würde, wenn das Resultat, daß einer der wichtigsten Punkte unserer Beweisführung, nämlich die Oxydation des Anhydrids zur Diphenyltetracarbonssäure, sich nicht bestätigen lasse, richtig wäre; denn erst diese Tatsache, nicht die Bildung von *o*-Benzoylbenzoesäure, lieferte den vollständigen Beweis für die Konstitution des Anhydrids. Zum Schluß scheint es uns eine billige Forderung an Hrn. Stobbe zu sein, daß er die Versuche anderer nicht in Zweifel stellt, wenn seine Versuche nicht unter den angegebenen Bedingungen ausgeführt worden sind.

### 19. Emil Fischer: Schmelzpunkt des Phenylhydrazins und einiger Osazone.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1907.)

Den Schmelzpunkt der Base habe ich vor 32 Jahren zu  $+23$  bis  $23.5^{\circ}$  angegeben<sup>1)</sup>. Später hat Hr. M. Berthelot<sup>2)</sup> ein Hydrat des Phenylhydrazins vom Schmp.  $+24.1^{\circ}$  beobachtet, und da er für das Phenylhydrazin selbst den Schmp.  $+17.5^{\circ}$  fand, so spricht er die Vermutung aus, daß bezüglich des Schmelzpunktes eine Verwechslung der Base und ihres Hydrats stattgefunden habe. Ich weiß mich der Einzelheiten der alten Bestimmung nur soweit zu erinnern, daß die Beobachtung im Capillarrohr ausgeführt wurde, weil mir damals keine großen Mengen der Base zur Verfügung standen. Viel genauer ist natürlich die Bestimmung des Schmelzpunktes durch Eintauchen des Thermometers in die schmelzende Masse. Bei Anwendung dieser Methode erhält man mit reinem Phenylhydrazin den Schmp.  $+19.6^{\circ}$ , der ungefähr in der Mitte zwischen der von Berthelot und mir gefundenen Zahl liegt.

Für die Bereitung der reinen Base wurde das käufliche Produkt (Farbwerke zu Höchst a. M.) zuerst bei 15–20 mm Druck destilliert, dann viermal durch Abkühlung zu etwa 90 % krystallisiert und jedesmal der flüssig gebliebene Teil abgossen. Der Rückstand wurde in  $\frac{3}{4}$  seines Vo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1006 [1875].

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [7] 4, 124 [1895].