

Über die Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäure- äthylester

von

Prof. Guido Goldschmiedt und Leo Egger.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1891.)

Liebig und Wöhler¹ erhielten im Laufe ihrer Untersuchungen über das Radical der Benzoësäure durch Behandeln des Bittermandelöls mit Alkalien ein Isomeres des Benzaldehydes, dessen Eigenschaften sie genau beschreiben und das sie Benzoïn nennen. Es ist dies dieselbe Verbindung, deren Bildung schon früher Stange, Robiquet und Charlard bei ähnlicher Behandlung des Bittermandelöls beobachtet hatten und welche bis dahin unter dem Namen Bittermandelölcampher oder Camphorid aufgeführt wurde.

Später theilt Zinin² eine neue Darstellungsweise des Benzoïns mit. Er behandelt rohen, blausäurehaltigen Benzaldehyd mit dem gleichen Volumen gesättigter alkoholischer Kalilösung wobei das Gemisch krystallinisch erstarrt.

Zincke³ verwirft Zinin's Vorschrift, weil er dabei nur die Bildung von benzoësaurem Kali beobachtet. Er empfiehlt als beste Methode ganz reines, blausäurefreies Bittermandelöl (200 g) mit einer Lösung von 20 g Cyankalium in 800 g 50% Alkohol kurze Zeit unter dem Rückflusskühler zu erhitzen.

Eine Einsicht in die Constitution dieser interessanten Verbindung wurde erst gewonnen, als durch die Arbeiten von Limpricht und Schwanert⁴ die nahe Beziehung des Benzoïns zum

¹ Liebig's Annal., III, 276.

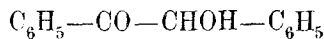
² Ebendasselbst, XXXIV, 186.

³ Ebendasselbst, 193, 150.

⁴ Ebendasselbst, 145, 330.

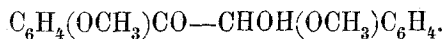
Hydrobenzoïn und damit zum Stilben festgestellt worden ist. Schon früher hatte Zinin¹ ermittelt, dass sich im Moleküle des Benzoïns, wenn man dasselbe doppelt so gross wie jenes des Benzaldehydes annimmt, ein Wasserstoffatom durch Benzoyl oder Acetyl ersetzen lasse und später haben Limpricht und Jena² beobachtet, dass sich dasselbe auch durch Alkoholradicale ätherificiren lasse.

Durch Oxydation lässt sich, wie viele Beobachter constatirten, Benzoïn in Benzil überführen. Da sich überdies, wie Pickel³ feststellt, ein Hydrazon $C_{20}H_{18}N_2O$, und nach Wittenberg und V. Meyer⁴ ein Monoxim $C_{14}H_{12}NO_2$ darstellen lässt, kann nachstehende Strukturformel als dem Benzoïn sicher zukommend angesehen werden.

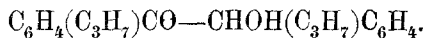


Über die Art der Wirkungsweise des Cyankaliums bei der Benzoïnbildung hat erst ein Versuch Knövenagel's⁵ Aufklärung gegeben, nach welchem sich bei niederer Temperatur Cyankalium mit Benzaldehyd additionell verbindet, bei höherer Temperatur aber in anderem Sinne abspaltet.

Anisaldehyd zeigt, wie Rossel⁶ gefunden, ein ähnliches Verhalten wie Benzaldehyd. Es entsteht nach Zincke's Methode daraus das Anisoïn:



Rösler⁷ geht vom Cuminol aus und stellt auf dieselbe Weise das Cuminoïn dar:



Emil Fischer⁸ unterwirft Furfurol der von Zincke angegebenen Behandlung zur Überführung in ein Benzoïn und that-

¹ Liebig's Annal., 104, 116.

² Ebendasselbst, 155, 96.

³ Ebendasselbst, 232, 229.

⁴ Berl. Ber., XVI, 502.

⁵ Ebendasselbst, XXI, 1346.

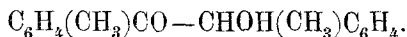
⁶ Liebig's Annal., 151, 33.

⁷ Berl. Ber. XIV, 327.

⁸ Ebendasselbst, XIII, 1334.

sächlich entsteht hierbei eine analoge Verbindung, die er als Furoïn beschreibt und der die Formel $C_4H_3O.CO.CHOH.C_4H_3O$ zukommt. Durch eine weitere Verallgemeinerung dieser Reaction gelang es ihm auch, ein gemischtes Benzoïn von der Formel $C_6H_5.CO—CHOH.C_4H_3O$ zu gewinnen, welches zugleich die Phenyl- und die Furfurgruppe enthält und aus einem Gemenge von Furfurof und Bittermandelöl durch Einwirkung von alkoholischem Cyankalium entsteht. Diese Verbindung wurde Benzofuroïn genannt.

Stierlin¹ unterwarf *p*-Methylbenzaldehyd der Cyankaliumreaction und erhielt das Diparadimethylbenzoïn oder *p*-Toluïn:



Ferner hat noch Grimaux² eine analoge Polymerisirung des Terephthalaldehydes kennen gelehrt, wodurch ein Benzoïndialdehyd $COH.C_6H_4.CO.CHOH.C_6H_4.COH$ entsteht, dessen Constitution und Verhalten aber erst von H. Oppenheimer³ eingehender untersucht worden ist.

Andere Fälle, in welchen die Einwirkung von Cyankalium auf Aldehyde im Sinne der Benzoïnbildung beobachtet worden wäre, konnten wir in der Literatur nicht finden.

Hingegen sind einige Fälle bekannt, in welchen die Reaction anders verläuft. So hat Homolka⁴ gefunden, dass Benzaldehyd, der in der *o*- oder *p*-Stellung nitriert ist, durch alkoholische Cyankaliumlösung nicht in ein Benzoïn überführt werden kann. Beim *p*-Nitrobenzaldehyd wirkt das Cyankalium nach Homolka wie ein Alkali, es entsteht Paranitrobenzoësäure, während der *o*-nitrobenzaldehyd durch das Cyankalium in *o*-Azooxybenzoësäure übergeführt wird.

Zincke und Hagen⁵ suchten dergleichen vergebens vom Zimmtaldehyd ausgehend durch Cyankalium zu einer dem Benzoïn entsprechenden Verbindung zu kommen und schliessen aus diesem Verhalten, dass nur solche Aldehyde der Benzoïnbildung

¹ Berl. Ber., XXII, 380.

² Compt. rend., 83, 826.

³ Berl. Ber., XIX, 1814.

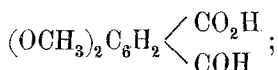
⁴ Berl. Ber., XVII, 1903.

⁵ Ebendasselbst, XVII, 1814.

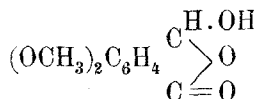
fähig sind, in welchen die COH-Gruppe direct mit dem aromatischen Kerne verbunden ist.

Es wurde nun in nachfolgenden Versuchen die Opiansäure in ihrem Verhalten gegen alkoholisches Cyankalium eingehend studirt.

Bekanntlich zeigt die Opiansäure bei manchen Umsetzungen das Verhalten einer wahren Aldehyd-*o*-Carbonsäure:



in vielen Reactionen aber, wie namentlich Liebermann und Kleemann¹ zeigten, das eines isomeren Anhydrids:



Es erschien daher von vornherein möglich, dass das Cyankalium hier nicht die Bildung eines Benzoïnes veranlassen würde, sondern entweder gar nicht oder in anderem Sinne wirken werde. Wie aus Nachstehendem ersichtlich wird, ist letzteres der Fall.

2 g Opiansäure wurden in 3 g Alkohol und 2 g Wasser gelöst und die Lösung mit 0.25 g Cyankalium gekocht; nach zwei Stunden wurden abermals 0.25 g Cyankalium zugefügt und das Erhitzen noch zwei Stunden fortgesetzt. Die Flüssigkeit reagirte anfangs deutlich sauer, später neutral, und setzte nach dem Verdünnen mit Wasser einen amorphen flockigen Niederschlag ab. Ausserdem konnte ein Theil der angewandten Opiansäure zurückgewonnen werden, während der grössere Theil derselben sich in einen rothbraunen harzartigen Körper umgewandelt hatte.

Da hiernach Zincke's Vorschrift zu keinem fassbaren Resultate führte, musste zu einer zweckmässigen Variirung der Versuchsbedingungen geschritten werden.

10 g reiner Opiansäure wurden mit 1.5 g Cyankalium und circa 100 g absoluten Alkohols einige Zeit am aufsteigenden Kühler erhitzt. Da abgesehen von der Dunkelfärbung der Flüssig-

¹ Berl. Ber., XIX, 763, 2284, 2287.

keit und dem vermehrten Auftreten von Blausäuredämpfen sich keine Veränderung wahrnehmbar machte, konnte die Reaction unterbrochen werden. Vom ungelösten Cyankalium abfiltrirt, setzte die etwas concentrirte Flüssigkeit wenig Opiansäure und Opiansäureäthylester ab. Aus dem reichlich gebildeten Harze konnte ausserdem kein Körper isolirt werden.

Bei einem dritten Versuche kam statt freier Opiansäure das Kaliumsalz in Anwendung. Nach obiger Vorschrift mit absolutem Alkohol und Cyankalium behandelt, resultirte unverändertes opiansaures Kalium.

Von mehr Erfolg waren die Reactionen begleitet, die mit Opiansäureäthylester ausgeführt wurden.

10 g Opiansäureäthylester vom Schmelzpunkte 92°, in der sechs bis achtfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, wurden mit 1·1 g Cyankalium am Wasserbade erhitzt. Nach einiger Zeit bemerkte man in der kochenden Flüssigkeit, die sich gelb gefärbt hatte, die spärliche Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers. Nachdem sich bei anhaltendem Kochen die Ausscheidung nicht vermehrte und beim Erkalten nichts ausfiel, fügte man abermals 1·1 g Cyankalium hinzu.

Die ausgeschiedenen gelben Nadeln sind in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Sie schmelzen weit über 300°, nachdem bei 305° eine Zersetzung unter Dunkelfärbung beginnt.

Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt. Neben einem rothen Harze kommt Opiansäureester zur Ausscheidung.

Die Menge des gelben Körpers war bei diesen und ähnlichen Versuchen eine sehr geringe. Nach systematischem Variiren der Reactionsbedingungen in sehr zahlreichen quantitativen Versuchen, blieben wir schliesslich bei folgendem Verfahren stehen, das eine durchschnittliche Ausbeute von 20% ergibt:

5 g Opiansäureäthylester¹ vom Schmelzpunkte 92°, vollkommen trocken, werden mit 5 g Cyankalium, das vorher bei 100° getrocknet wurde, innig verrieben und mit 50—60 g absoluten Alkohol eine halbe Stunde lang am aufsteigenden Kühler erhitzt. Der breite Kolbeninhalt wird filtrirt, der Niederschlag mit Alkohol

¹ Methylester reagirt in ganz gleicher Weise.

nachgewaschen und zur Lösung des Cyankalium mit viel heissem Wasser behandelt. Auf dem Filter hinterbleibt nur die ganz unlösliche gelbe Substanz.

Auf diese Weise wurden circa 100 *g* Opiansäureäthylester verarbeitet und die Reactionsmasse, nämlich der gelbe unlösliche Körper und das alkoholische Filtrat von demselben gesondert untersucht.

Bekanntlich esterificirt sich, wie Liebermann und Klee-
mann¹ gefunden haben, Opiansäure sehr leicht und vollständig schon bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol und es wurde diese Darstellungsmethode auch zur Bereitung des Esters benutzt. Es wäre daher zu erwarten gewesen, dass die Reaction mit Cyankalium auch stattfinden werde, wenn man letzteres mit absolut alkoholischer Opiansäurelösung kocht, was aber nach dem Ergebnisse eines der oben mitgetheilten Versuche durchaus nicht der Fall ist. Es scheint also, dass die Anwesenheit selbst so geringer Quantitäten Wassers, wie sie bei der Esterification gebildet werden, ein Hinderniss für die Reaction ist.

Untersuchung des gelben Körpers.

Die Substanz stellt ein voluminöses Haufwerk äusserst zarter Nadelchen dar, das durch eine sehr lebhaft gelbe Farbe und eine prächtige, grünliche, an Uranglas erinnernde Fluorescenz, ausgezeichnet ist. Diese Fluorescenz zeigen auch die Lösungen der Substanz in Eisessig oder Chloroform. Am schönsten wird sie aber beobachtet, wenn man etwas von dem Körper mit Wasser schüttelt. Beim Erhitzen bleibt die Verbindung bis 300° unverändert, färbt sich bei weiterem Erhitzen dunkel und schmilzt erst bei einer viel höheren Temperatur. In Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Aceton ist der Körper so gut wie unlöslich, in Eisessig und Chloroform ausserordentlich schwer löslich, in heissem Phenol löslich. Er ist sublimirbar, jedoch empfiehlt sich dieser Weg nicht zur Reinigung, da sich hiebei ein grosser Theil der Verbindung zersetzt. Um analysenreine Substanz zu erhalten, musste aus grossen Quantitäten Chloroform umkrystallisirt werden. Um 1 *g* der Substanz bei Siedehitze in Lösung zu bringen, musste wiederholt mit 1 *kg* Chloroform extrahirt werden.

¹ Berl. Ber., XX, 881.

In der Kälte wird die neue Verbindung von concentrirten Alkalilösungen nicht verändert. Beim Kochen mit alkoholischem Kali oder sehr concentrirter wässriger Kalilauge geht es mit gelber Farbe in Lösung. Dieses Verhalten wird weiter unten eingehender behandelt werden.

Zur Erkennung, wenn auch sehr geringer Mengen dieses Körpers, kann eine äusserst charakteristische Farbenreaction dienen. Wird nämlich eine sehr geringe Menge der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so geht sie mit rothgelber, der Kaliumbichromatlösung ähnlicher Farbe in Lösung. Die Lösung zeigt eine sehr starke gelbrothe Fluorescenz. Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen wird die Flüssigkeit bordeauxroth. Versetzt man aber die rothgelbe Lösung mit einer Spur Salpetersäure, so wird sie successive grün, prachtvoll indigblau, violett, dann feurigroth. Die schwefelsaure Lösung setzt, wenn sie mit Wasser verdünnt wird, einen gelben Niederschlag ab.

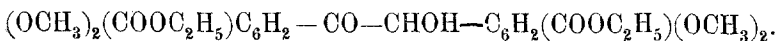
Die Analyse der Substanz lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·1698 *g* Substanz ergaben 0·3902 *g* Kohlensäure und 0·0590 *g* Wasser.
 II. 0·1764 *g* Substanz ergaben 0·4024 *g* Kohlensäure und 0·0664 *g* Wasser.
 III. 0·1696 *g* Substanz ergaben 0·3905 *g* Kohlensäure und 0·0612 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C.	62·67	62·21	62·79
H.	3·86	4·18	4·00.

Wäre die Reaction ganz in dem Sinne verlaufen, wie bei der Benzoïnbildung, so wäre hier ein Körper zu erwarten gewesen, welcher die Zusammensetzung eines Tetramethoxybenzoïndicarbonsäureäthylesters $C_{24}H_{28}O_{10}$ von nachstehender Constitution haben müsste:



Einem solchen Körper kommt die procentische Zusammensetzung

$$C = 60 \cdot 50\%$$

$$H = 5 \cdot 88\%$$

zu, welche von den gefundenen Zahlen so weit abweicht, dass man wohl mit Sicherheit annehmen konnte, dieser Körper habe sich nicht gebildet. Der im Vergleiche zu den berechneten Zahlen niedere Wasserstoffgehalt legte die Vermuthung nahe, es habe bei der Reaction Verseifung des Esters stattgefunden; da aber die neue Substanz gewiss keine Säure war, so musste ausserdem auch noch irgend eine andere Umsetzung erfolgt sein.

Berechnet man nun aus den gefundenen Zahlen eine Formel, so ergibt sich, dass die Formel $C_{20}H_{16}O_8$ am besten der Zusammensetzung der Substanz entspricht.

In 100 Theilen:

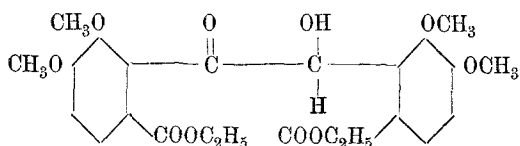
	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8$
C.	62·56	62·50
H.	4·01	4·16.

Die Formel $C_{20}H_{16}O_8$ unterscheidet sich aber von der erwarteten $C_{24}H_{28}O_{10}$ durch zweimal C_2H_6O , so dass unter der Voraussetzung normaler Benzoinbildung sich dann als secundäre Reaction zwei Alkoholmoleküle abgespalten haben mussten. Folgende Fragen waren daher zu beantworten:

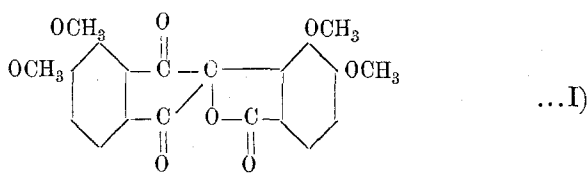
Wirkt das Cyankalium im vorliegenden Falle wie bei der Bildung des Benzoin's? Und wenn, in welcher Weise hat man sich die Alkoholabspaltung zu erklären? Eventuell bei Verneinung der ersten Frage, welcher Reaction verdankt der neue Körper seine Bildung und welche Structur kommt ihm zu?

Durch das Ergebniss nachstehender Versuche dürfte das Problem in befriedigender Weise als gelöst erscheinen.

Nimmt man an, es wäre bei der Einwirkung von Cyankalium primär das Benzoinderivat $C_{24}H_{28}O_{10}$ entstanden,

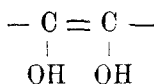


aus welchem durch Abspaltung von Alkohol der Körper $C_{20}H_{16}O_8$ gebildet wird, so ist wohl leicht begreiflich, dass das eine Carboxäthyl mit der Hydroxylgruppe unter Alkoholabspaltung ein lactonartiges Anhydrid liefert. Das andere Carboxäthyl könnte aber überhaupt nur mit dem Einen noch vorhandenen, nicht am aromatischen Kern befindlichen Wasserstoff, reagiren, was aber a priori unwahrscheinlich ist. Es würde unter dieser Voraussetzung ein Körper von der Structur

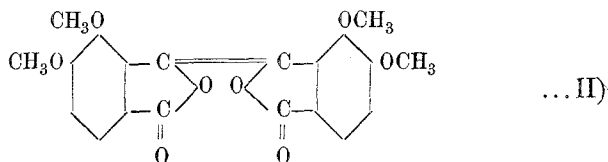


entstehen, welcher der gefundenen Zusammensetzung entspricht. Ganz abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit eines solchen Vorganges spricht auch der Umstand gegen diese Structur der gelben Verbindung, dass die Substanz nicht mit Phenylhydrazin reagirt. Nachdem verschiedene Versuche, ein Hydrazon durch Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer oder essigsaurer Suspension darzustellen, gescheitert waren, wurde versucht ein solches durch Auflösen der Verbindung in Phenylhydrazin, worin sie in der Wärme leicht löslich ist, zu gewinnen. Es wurde dann mit Alkohol versetzt, wodurch aber immer nur unveränderte Substanz ausgefällt wurde.

Eine etwas gezwungene Erklärung wäre es, anzunehmen, dass die Gruppe $—CO—CHOH—$ unter Herstellung einer doppelten Bindung sich durch Wanderung des Wasserstoffes in die Gruppe



unwandle, so dass durch nachherigen Alkoholaustritt sich der Körper



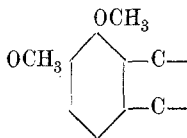
bilden würde.

Diese Formel schien bei eingehender Überlegung einige Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch zu nehmen, wenn auch die Bildung eines solchen Körpers mit Zugrundelegung der Benzoïnreaction wenig glaubwürdig erschien.

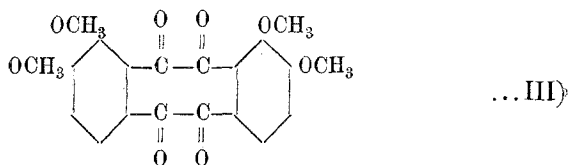
Ein Körper von obiger Zusammensetzung würde bezüglich seiner Constitution sich durchaus dem Diphtalyl an die Seite stellen lassen.

Weniger wahrscheinlich erschienen jedenfalls die beiden anderen, aus der Formel $C_{20}H_{16}O_8$ noch ableitbaren Structurformeln.

Man muss doch unbedingt annehmen, dass in dieser Verbindung der Hemipinsäurerest

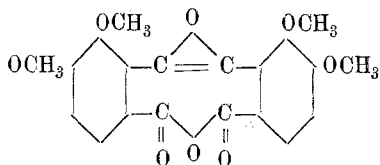


zweimal vorkomme; es handelt sich daher überhaupt nur darum, wie die beiden Reste mit einander verknüpft sind und in welcher Weise sich vier Sauerstoffatome an die mit dem aromatischen Kerne verbundenen vier Kohlenstoffatome schliessen. Es lassen sich, wie bereits angedeutet, überhaupt ausser den beiden schon angeführten Formeln I und II nur noch zwei andere denken, und zwar:



welche ursprünglich von Ador¹ dem Entdecker des Diphtalyls demselben zugeschrieben wurde, und schliesslich:

¹ Liebig's Annalen, 164, 230.



Wäre die Formel IV zutreffend, so müsste die Bildung der neuen Verbindung leichter aus Opiansäureanhydrid als aus Opiansäureester erfolgen. Damit ein in dieser Richtung angestellter Versuch überhaupt Beweiskraft haben könnte, musste zuerst festgestellt werden, ob beim Kochen von Opiansäureanhydrid mit absolutem Alkohol allein, sich Opiansäureester bildet.

Das nach der Vorschrift Liebermann's¹ dargestellte Opiansäureanhydrid (0.50 g) wurde zu diesem Zwecke zwei Stunden lang mit absolutem Alkohol (40 g) am aufsteigenden Kühler gekocht; es hatte sich nur sehr wenig des Anhydrides gelöst, welches abfiltrirt wurde. Das in Alkohol Gelöste erwies sich ebenfalls als unverändertes Anhydrid. Nachdem dies festgestellt war, wurde das Anhydrid mit Cyankalium und absolutem Alkohol in jenen Mengenverhältnissen, wie sie sich bei dem Opiansäureester als die günstigsten erwiesen hatten, eine halbe Stunde lang gekocht. Es hatte sich wohl etwas des gelben Körpers gebildet, aber während aus dem Ester circa 20% gewonnen werden, lieferte das Anhydrid kaum 6%. Es konnte bei diesem Versuche genau beobachtet werden, dass das Opiansäureanhydrid im Alkohol bei Gegenwart von Cyankalium in Lösung gegangen war, trotzdem das relative Verhältniss von Anhydrid und Alkohol ein wesentlich ungünstigeres gewesen ist, als in dem vorher beschriebenen Versuche.

Es scheint also unter den vorliegenden Bedingungen eine Spaltung des Anhydrides unter Bildung von Opiansäureester und Opiansäure stattgefunden zu haben, und dem Entstehen des ersteren ist wohl die Bildung der kleinen Menge gelber Substanz zu danken.

Das Resultat dieses Versuches spricht also gegen die Structurformel IV. Mithin dürfte der Formel II thatsächlich der höchste Grad von Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden.

¹ Berl. Ber., XIX, 2278.

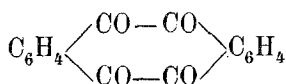
Es sollte desshalb die neue Verbindung zunächst darauf hin geprüft werden, ob sie eine dem Diphtalyl analoge Structur hat. Dies konnte auf zweifache Weise geschehen:

Der erste Weg, der sich hierzu bot, war eine jener Methoden, nach welchen in der Phtalsäurereihe Diphtalyl dargestellt werden kann, in der Hemipinsäurereihe anzuwenden und das Tetramethoxyldiphtalyl, welches so entstehen musste, mit dem in Rede stehenden Körper zu vergleichen.

Der zweite Weg bestand darin, die Phtalaldehydsäure, welche zur Phtalsäure in derselben Beziehung steht wie die Opiansäure zur Hemipinsäure, gleichfalls mit absolut alkoholischem Cyankalium zu behandeln, um zu ermitteln, ob sich unter diesen Verhältnissen das bekannte Diphtalyl bildet.

Es wurden zwei diesem Gedankengange entsprechende Versuche ausgeführt, und sie ergaben, wie hier vorgreifend gesagt sein soll, beide in gleicher Weise das Resultat, dass wir es hier wirklich mit einem Tetramethoxyldiphtalyl zu thun haben, eine Thatsache, die auch durch die sonstigen noch beobachteten und später mitzutheilenden Umsetzungen durchaus eine willkommene Bestätigung findet.

Das Diphtalyl ist zuerst von Ador¹ durch Einwirkung von staubförmigem Silber auf Phtalylechlorid dargestellt worden. Ador schrieb ihm die Formel



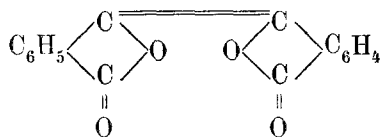
zu. Es wurde dann später von Wislicenus² bei der Reduction von Phtalsäureanhydrid durch Zinkstaub und Eisessig neben anderen Producten erhalten. Graebe und Guye³ beobachteten die Bildung derselben Substanz, als sie ein molekulares Gemenge von Phtalid und Phtalsäureanhydrid zum Sieden erhitzen; dieselbe entsteht auch, wenn man das Phtalsäureanhydrid durch Thiophtalsäureanhydrid ersetzt. Durch diese Bildungsweisen

¹ Liebig's Annal., 164, 230.

² Berl. Ber., XVII, 2179.

³ Berl. Ber., XVII, 2851.

scheint demnach die zuerst von Graebe und Schmalzigaug¹ dem Diphtalyl zugesprochene Constitution eines γ -Dilactons

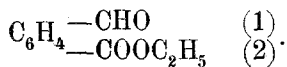


vollkommen sichergestellt, und es ist nicht einzusehen, weshalb Beilstein in der zweiten Auflage seines Handbuches dieser Formel ein Fragezeichen beisetzt.

Von den erwähnten Methoden der Diphtalyl Darstellung schien die von Wislicenus angewandte die bequemste. Es wurde daher in analoger Weise Hemipinsäureanhydrid in Eisessig gelöst und nach der Vorschrift von Wislicenus mit Zinkstaub behandelt. Diese Reaction ist bereits einmal, und zwar von Salomon² ausgeführt worden, der auf diesem Wege das Pseudomekonin darstellte.

Salomon hat die Reaction bei Kochhitze durchgeführt, während in unserem Falle strenge die Vorschrift Wislicenus eingehalten und nur am Wasserbade erwärmt wurde. Aus dem Filtrate vom nicht gelösten Zinkstaub schied sich in der That eine geringe Menge eines gelben Körpers aus, der, abfiltrirt, sich in jeder Beziehung gleich verhielt, wie der aus der Opiansäure gewonnene. Ob Salomon diesen Körper übersehen, oder ob sich derselbe in jenem Falle infolge der etwas abweichenden Versuchsbedingungen nicht gebildet habe, wollen wir dahingestellt sein lassen.

Auch der zweite oben angedeutete Weg zur Entscheidung der Frage, ob der neue Körper ein Diphtalyl ist, wurde eingeschlagen. Zu diesem Zwecke wurde der Phtalaldehydsäureäthylester nach den Angaben von Racine³ dargestellt.



¹ Liebig's Annal., 228, 126.

² Berl. Ber., XX, 885.

³ Liebig's Annal., 239, 78.

5 g dieses Esters wurden nun mit 6 g Cyankalium¹ und 60 g absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang am aufsteigenden Kühler gekocht, dann filtrirt und ganz so, wie es beim Opiansäureester geschehen, der ungelöste Niederschlag zuerst mit Alkohol und dann zur Entfernung des Cyankaliums mit Wasser erschöpfend gewaschen. Es blieb eine in allen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer lösliche, in glänzenden, feinen, weissen Nadeln krystallisirende Verbindung auf dem Filter, die bei 320° schmilzt, in kalter Kalilauge unlöslich, in warmer hingegen löslich ist. Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften des Diphtalyls. Mit concentrirter Schwefelsäure überschichtet, gibt sie eine intensive, jedoch rasch vorübergehende Grünfärbung.

Die Analyse lieferte scharf die Zahlen des Diphtalyls.

0·2243 g Substanz gaben 0·5977 g Kohlensäure und 0·0641 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₈ O ₄
C	72·68	72·72
H	3·17	3·03.

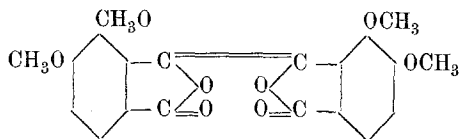
Cyankalium reagirt mit Phtalaldehydsäureester übrigens schon in der Kälte.

Die farblose kalte Lösung von Phtalaldehydsäureester in absolutem Alkohol färbt sich auf Zusatz von Cyankalium sehr bald

¹ Diese Arbeit war bereits abgeschlossen, als uns eine als Fussnote zu einer im Jahre 1887 erschienenen Arbeit von Graebe und Juillard mitgetheilte Notiz (Liebig's Annalen, 243, S. 219) auffiel, die früher unserer Aufmerksamkeit entgangen war: „Herr Landriset hat es unternommen, die Einwirkung von Cyankalium auf Phtalaldehydsäure und deren Äther zu untersuchen. Hier soll nur vorläufig angeführt werden, dass neben anderen Körpern aus phtalaldehydsäurem Äthyl sich reines Diphtalyl bildet.“ Da wir die in Aussicht gestellte Arbeit Landriset's in der Literatur nicht auf finden konnten, so scheint dieselbe nicht zum Abschluss gekommen zu sein. Sollte er in ähnlicher Weise operirt haben wie wir, was aus der kurzen Notiz nicht ersichtlich, so würde unser Versuch mit Phtalaldehydsäureester eine vollkommene Bestätigung von Landriset's Beobachtung sein.

gelb und ein Niederschlag kommt zur Ausscheidung. Aus Anlass dieser Beobachtung wurde untersucht, ob dies auch bei dem Opiansäureäthylester der Fall sei und es konnte leicht constatirt werden, dass die Substanzen hier in gleicher Weise schon bei gewöhnlicher Temperatur reagiren, wenn auch hiezu eine längere Zeit erforderlich ist, als beim Phtalaldehydsäureester. Als eine kalt gesättigte Opiansäureesterlösung 16 Stunden mit Cyankalium gestanden hatte, war das Condensationsproduct reichlich gebildet und das Filtrat mit neuen Mengen Cyankaliums versetzt, lieferte beim Kochen nichts mehr davon. Die Ausbeute an Diphtalyl bei der früher angegebenen Darstellung aus 5 g Phtalaldehydsäureester und 6 g Cyankalium betrug 22—23%.

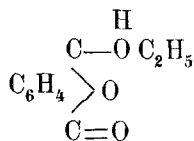
Durch diese beiden Versuche erscheint es sichergestellt, dass die neue Substanz als Tetramethoxyldiphtalyl



aufzufassen ist.

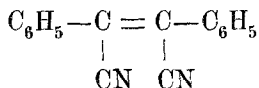
Es ist hiemit die Frage nach der Constitution der Verbindung in befriedigender und wohl nicht anfechtbarer Weise beantwortet und es erübrigt daher noch, sich davon Rechenschaft zu geben, in welcher Weise das Cyankalium an ihrer Bildung betheiligt ist.

Schon früher wurde die Ansicht geäußert, dass dies auf Grundlage der Benzoïnreaction in einfacher, ungezwungener Weise nicht erklärt werden könne. Hingegen ist der Vorgang, wie uns scheinen will, vollkommen einleuchtend und durch zahlreiche analoge Umsetzungen unterstützt, wenn man annimmt, dass der Opiansäure-, beziehungsweise Phtalaldehydsäureester in der tautomeren Form reagire.



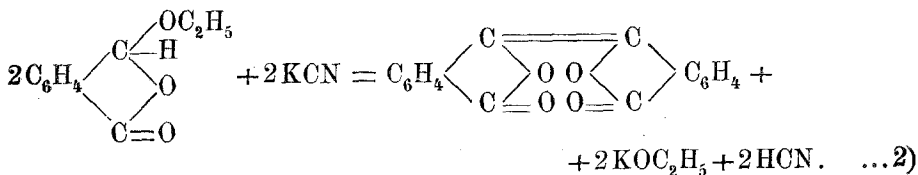
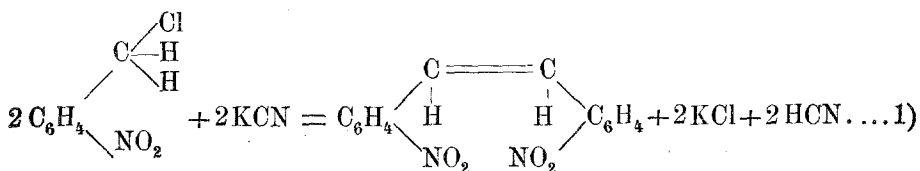
Bekanntlich gehen Benzylchlorid und -Bromid, wenn sie an geeigneter Stelle durch saure Reste substituirt sind, bei der

Einwirkung von Kalihydrat oder von Cyankalium in alkoholischer Lösung in substituierte Stilbene über. So entsteht nach Strakosch¹ aus *p*-Nitrobenzylchlorid bei dieser Behandlung *p*-Dinitrostilben. Die entsprechende *o*-Verbindung reagiert, wie Elbs² und Bischoff³ angeben, in gleicher Weise. Wie Reimer⁴ fand, liefert Phenylbromacetonitril $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$ unter Anderem Dicyandistilben



Das Cyankalium wirkt in diesen Fällen Halogenwasserstoff-
abspaltend wie Kali.

Es scheint uns nun zwischen den oben citirten Synthesen von Stilbenverbindungen durch Kalihydrat respective Cyankalium aus Derivaten des Benzylchlorids oder -Bromids und der Bildung unseres Tetramethoxyldiphtalyls aus Opiansäureester, sowie des Diphtalyls selbst aus Phtalaldehydsäureester mit Hilfe von alkoholischem Cyankalium, ein nicht zu verkennender Parallelismus zu bestehen, der in nachstehenden Gleichungen zum Ausdrucke kommt, wenn man den Aldehydsäuren die ihnen auch aus anderen Gründen schon zugesprochene tautomere Formel zuerkennt.



Der Unterschied besteht also darin, dass in dem ersten Falle HCl im zweiten Alkohol abgespalten wird; selbstverständlich wird

¹ Berl. Ber., VI, 328.

² Journal für praktische Chemie, 34, 341.

³ Berl. Ber., XXI, 2072.

⁴ Ebenda, XIV, 1798.

indem durch Gleichung 2 ausgedrückten Prozesse die entstehende Blausäure sofort unter Regenerirung des Cyankaliums auf das Kaliumalkoholat einwirken.

Man sollte daher glauben, dass das Cyankalium bei dieser Reaction in jener Weise wirke, die man früher eine katalytische Wirkung zu nennen pflegte, und dass es daher gelingen müsse, mit kleinen Mengen Cyankalium relativ grosse Mengen des Esters zur Umsetzung zu bringen.

5 g Opiansäureester wurden wie gewöhnlich in 50 g absolutem Alkohol gelöst und mit 0·5 g Cyankalium (statt 5 g) am Rückflusskühler gekocht. Es hatte sich nicht ganz 0·5 g, also nur etwa 10% des Esters an Tetramethoxyldiphtalyl gebildet, während sonst bei gut geleiteter Operation 20% entstehen. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Körper, neuerdings mit Cyankalium behandelt, lieferte nur mehr minimale Spuren derselben Verbindung.

Bei Anwendung von 4 g des Esters und nur 0·1 g Cyankalium bildete sich selbst nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen nichts von der Substanz. Die ursprünglich farblose Lösung hatte sich nur schwach gelb gefärbt. Als sodann 10 g Cyankalium hinzugefügt wurden, also etwa das $2\frac{1}{2}$ fache derjenigen Menge, die sonst zur Anwendung kam, betrug die Ausbeute nach 20 Minuten langem Kochen 0·7 g, also 17·5%.

Es spielt daher nach diesen Versuchen die Masse des angewandten Cyankaliums jedesfalls eine Rolle.

Es wurden auch verschiedene Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob es etwa möglich wäre, durch andere Substanzen die Condensation des Opiansäureesters zu bewirken.

Kochen mit geschmolzenem Natriumacetat und mit Jodkalium in absolut alkoholischer Lösung ergaben ein negatives Resultat. Ist die von uns gegebene Deutung der Reaction richtig, so war auch von der Einwirkung von Natriumalkoholat kein positives Resultat zu erwarten; in der That bildet sich auch dadurch keine Spur des Tetramethoxyldiphtalyls, und, dass Ätzkali wirkungslos bleiben werde, ging schon aus dem Umstande hervor, dass, wie bereits mitgetheilt, sogar opiansaures Kalium mit absolut alkoholischem Cyankalium nichts davon liefert. Dem Kaliumsalz der Opiansäure dürfte jedesfalls die eigentliche Aldehydsäureformel zukommen;

bei der Verseifung des Esters würde also eine Umlagerung anzunehmen sein.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Tetramethoxydiphtalyl.

Dieser Versuch wurde zu einer Zeit ausgeführt, als wir über die Constitution der neuen Verbindung noch nicht im Klaren waren. Er hatte zunächst nur den Zweck, die Anzahl der Methoxygruppen festzustellen und dadurch die Formel zu controliren. Die Bestimmung wurde nach dem von Benedikt modificirten Zeisel'schen Verfahren durchgeführt.

0·2909 g Substanz gaben 0·7145 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 4OCH ₃ in C ₂₀ H ₁₆ O ₈
OCH ₃ . . .	32·40	32·29.

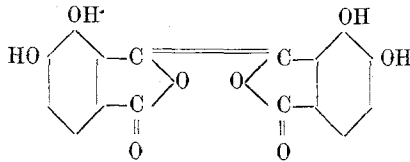
Der durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure entstandene Körper zeigte so schöne Farbenreactionen, dass er zum Zwecke seiner Isolirung und Reinigung in etwas grösserer Quantität dargestellt worden ist; er stellt, von der Jodwasserstoffsäure durch Filtration getrennt, ein grünlichgraues Pulver dar, das bei 300° noch nicht schmilzt, bei dieser Temperatur jedoch schwarz zu werden beginnt. Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Xylol nur spurenweise, in Aceton, Amylalkohol und Essigäther sehr schwer, aber doch etwas leichter löslich. Aus letzterem Lösungsmittel wurde sie in gelben, mikroskopischen Nadeln erhalten.

0·2471 g Substanz ergaben bei der Analyse 0·5280 g Kohlensäure, 0·0555 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₈ O ₈
C.	58·16	58·53
H.	2·59	2·43.

Die Substanz ist demnach das dem Tetramethoxydiphtalyl entsprechende Tetraoxydiphtalyl:



Eigenthümlich verhält sich diese Verbindung gegen alkalische Agentien. Mit verdünntem Ammoniak gibt sie eine tief dunkelgrüne Färbung; beim Sättigen des Ammons mit Salzsäure schlägt die Farbe in ein prächtiges Lila um.

Wenn man die Substanz mit concentrirter Kalilauge übergießt, färbt sie sich roth, ohne vollständig gelöst zu sein. Offenbar unter dem Einflusse der Luft erfolgt dann Farbenwandlung in Blaugrün unter Ausscheidung eines ebensolchen Niederschlages. Beim Verdünnen geht Alles in blaugrüne Lösung, die jedoch beim Stehen einen grünen Niederschlag absetzt. Verdünnte Kalilauge gibt mit dem Körper sofort eine grüne Lösung, ohne vorherige Rothfärbung. Beim Ansäuern verhält sich diese Lösung wie eine ammoniakalische. In kohlensaurem Natron ist die Substanz in der Kälte löslich; alsbald fällt jedoch ein brauner flockiger Körper heraus. Mit Schwefelammonium entsteht ein orangegelber Körper, der in prächtigen Nadeln krystallisirt und an der Luft sich dunkel färbt. Im Allgemeinen zeigt die Verbindung, ihrem Phenolcharakter entsprechend, in hervorragender Weise das Bestreben, sich in alkalischer Lösung zu oxydiren.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diphtalyl ist zuerst von Graebe¹ untersucht worden; unter Anwendung von Phosphor entsteht hierbei die Säure $\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, welche Graebe damals Benzoldicarbonsäure nannte. Dobreff² hat die Säure ebenfalls durch 7—8ständiges Erhitzen von Diphtalyl mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf $180-200^\circ$ erhalten, eingehender studirt und richtiger Dibenzyldicarbonsäure genannt. Späteren Versuchen sei es vorbehalten, aus dem neuen Tetraoxydiphtalyl die analoge Säure darzustellen.

¹ Berl. Ber., VIII, 1054.

² Liebig's Annalen, 239, 65.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Tetramethoxydiphtalyl.

2 *g* der gelben Verbindung wurden mit einer Lösung von 1 *g* Kali in circa 30 *g* Alkohol auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler erwärmt. Die Verbindung löst sich sehr bald zu einer rothgelben Flüssigkeit.

Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdunsten des Alkohols wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein rein weisser krystallinischer Körper ausgefällt wurde, der unter dem Mikroskope homogen und aus rhombischen Blättchen bestehend erscheint. Die Substanz beginnt sich bei 220° zu zersetzen und schmilzt erst bei 270° vollständig. Sie löst sich leicht in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe, dergleichen in kohlen-saurem Natron unter Kohlensäureentwicklung, wodurch ihr Säurecharakter festgestellt ist. Die ammoniakalische Auflösung reducirt bei Siedehitze Silbernitrat. Frisch gefällt, ist die Säure rein weiss; beim Stehen an der Luft oder beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol färbt sie sich gelblichgrün, die Folge einer Veränderung, welche es schwer zu machen scheint, die Säure in analysenreinem Zustande zu gewinnen.

Bei der Analyse erhielten wir in der That Zahlen, welche untereinander nicht gut übereinstimmten. Erst als die Beziehung unserer Substanz zum Diphtalyl erkannt war — und dies war der Fall, als wir diese Versuche schon abgeschlossen hatten — wurde uns der Grund dieser Erscheinung verständlich und es wird an der Hand dieser Erkenntniss und mit Benützung der in der Phtalsäurereihe gemachten Erfahrungen leicht sein, die Substanz in völlig reinem Zustande zu bereiten. Wir hatten es offenbar mit einer der Diphtalylsäure entsprechenden Säure $C_{20}H_{18}O_{10}$ zu thun, die eine kleine Quantität einer der Diphtalyl-lactonsäure entsprechenden Säure $C_{20}H_{18}O_9$ enthält.

Bei der Analyse ergaben:

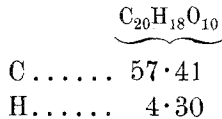
- I. 0·1821 *g* Substanz 0·3897 *g* Kohlensäure und 0·0714 *g* Wasser.
- II. 0·1745 *g* Substanz 0·3790 *g* Kohlensäure und 0·0690 *g* Wasser.

- III. 0·1735 g Substanz 0·3688 g Kohlensäure und 0·0677 g Wasser.
 IV. 0·2143 g Substanz 0·4589 g Kohlensäure und 0·0837 g Wasser.
 V. 0·1773 g Substanz 0·3800 g Kohlensäure und 0·0701 g Wasser.

In 100 Theilen:

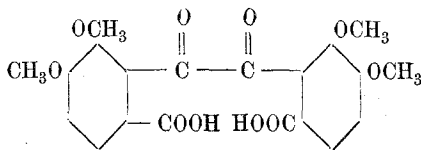
	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	58·35	58·11	57·97	58·40	58·45
H	4·35	3·95	4·33	4·34	4·70;

während für



berechnet sind.

Die bis jetzt von uns nicht isolirte Tetramethoxydiphthalyl-lactonsäure, die wohl nicht schwer zu erhalten sein wird, soll später noch untersucht werden. Die vorliegende Tetramethoxydiphthalylsäure,



welche auch noch eingehender studirt werden soll, zeigt nachstehendes Verhalten: Die Säure ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Aceton. Zum Umkrystallisiren empfiehlt sich Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Verbindung zu einer zuerst hellgrün, dann rothgelb, zuletzt noch in der Kälte bordeauxroth werdenden Flüssigkeit, die eine intensiv rothe Fluorescenz aufweist. Wird zur kalten schwefelsauren Lösung ein Tropfen Salpetersäure gefügt, so erfolgt ein plötzlicher Farbenumschlag vorerst in prächtiges Grün, sodann in Roth. In der Wärme vollzieht sich diese Farbenwandlung sehr rasch.

Bariumsalz. 0·80 g Säure wurde mit einem nicht zu grossen Überschusse Bariumoxydhydratlösung versetzt. Es erfolgte sofort Lösung unter intensiver Gelbfärbung. In die siedende Flüssigkeit wurde zur Fällung des überschüssigen Bariumoxydes so lange Kohlensäure eingeleitet, bis die alkalische Reaction verschwunden war. Das eingeeengte Filtrat schied orangegelbe, stark glänzende Krystalle ab.

0·8613 g lufttrockenes Salz ergaben bei 120° zur Constanz getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0·0760 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_{10}Ba+3H_2O$
H ₂ O	8·82	8·92.

0·7853 g bei 120° getrocknetes Bariumsalz gaben 0·3308 g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_{10}Ba$
Ba	24·76	24·77.

Dihydrazon. 1 g der Säure wurde mit 2 g Phenylhydrazin, das in circa 10 g 95% igem Alkohol gelöst war, zusammengebracht. Am Rückflusskühler erhitzt, löste sich die Säure als bald. Das Erhitzen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das Reactionsproduct bei Wasserbadtemperatur kaum beständig sein dürfte. Die Flüssigkeit wurde mit Essigsäure übersättigt, filtrirt und mit Wasser versetzt, wobei ein schön orangegelb gefärbter Körper in amorphen Flocken sich abschied. Derselbe zersetzt sich bei circa 90° unter heftiger Gasentwicklung. Durch Auflösen in ganz wenig heissem Alkohol, worin der Körper sehr leicht löslich ist, und abermaliges Ausfällen mit Wasser wurde die Verbindung gereinigt. Der bei der Analyse gefundene Stickstoffgehalt ist etwas zu nieder, lässt jedoch keinen Zweifel darüber, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin eingewirkt haben

0·2336 g Substanz gaben bei 750 mm Barometerstand und 18° Temperatur 17 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{30}N_4O_8$
N	8·40	9·36.

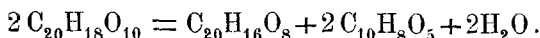
Verhalten der Säure bei höherer Temperatur.

Erhitzt man die Säure auf einem mit einem zweiten Uhr-
glase bedeckten Uhrglase mit kleiner Flamme, so sublimirt eine
Substanz in weissen Nadeln ab, während ein gelber Rückstand
zurückbleibt. Zur Feststellung der Natur dieser Substanzen
wurden 1·5 g der Säure in einem weithalsigen Kölbchen, das
mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen war, im Ölbade
auf 250° im langsamen, trockenen Luftstrom erhitzt

Die Substanz wirft Blasen und nach einiger Zeit war der
Hals des Kölbchens von einem Sublimate langer, feiner, weisser
Nadeln erfüllt, das herausgenommen wurde, worauf man weiter
erhitzte, bis nichts mehr absublimirte. Im Ableitungsrohr konnte
auch die Condensation von Wasser constatirt werden. Das Sublimat
schmilzt bei 166—167°; es wurde in verdünnter Kalilauge gelöst,
die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; der Rück-
stand zeigt im Schmelzpunktbestimmungsapparate genau das
Verhalten der Hemipinsäure und auch die übrigen Reactionen
dieser Substanz stimmen mit jenen dieser Säure vollkommen
überein.

Der Rückstand im Kölbchen ist in allen Lösungsmitteln
nicht oder äusserst schwer löslich; er wurde in Phenol gelöst, mit
Alkohol wieder gefällt und konnte leicht an den charakteristischen
Reactionen als Tetramethoxyldiphtalyl erkannt werden.

Das Verhalten der Säure beim Erhitzen ist also ganz analog
dem von Ador¹ bei der Diphtalylsäure beobachteten, welche
sich hiebei in Phtalsäureanhydrid und Diphtalyl zersetzt. Es
entspricht nachstehender Umsetzungsleichung:



Wird das Tetramethoxyldiphtalyl mit einem sehr grossen
Überschusse von alkoholischem Kali, d. i. 2 g Substanz mit 10 g

¹ Liebig's Annalen, 164, 242.

Kali in 100 g Alkohol gelöst, ungefähr eine halbe Stunde lang gekocht, bis die Lösung dunkelcarminrothe Färbung annimmt, so fällt aus der mit Wasser verdünnten, durch Abdunsten von Alkohol befreiten Lösung auf Zusatz von Salzsäure nur eine sehr geringe Menge der Säure $C_{20}H_{18}O_{10}$ aus. Äther entzieht hingegen der Lösung einen farblosen Körper, der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen Syrup hinterlässt, der bald zu harten Krystallaggregaten erstarrt. Die Substanz schmilzt bei 140° .

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2252 g Substanz gaben 0·4557 g Kohlensäure, 0·0895 g Wasser.
 II. 0·1804 g Substanz gaben 0·3623 g Kohlensäure, 0·0728 g Wasser.
 III. 0·1753 g Substanz gaben 0·3560 g Kohlensäure, 0·0700 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{11}$
	I.	II.	III.	
C	55·18	54·77	55·32	55·04
H	4·41	4·48	4·43	4·58.

Diese Verbindung besitzt gleichfalls Säurecharakter, denn sie löst sich in Alkalien mit Leichtigkeit schon in der Kälte und zersetzt Carbonate. Sie ist in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie eine prachtvolle Scharlachrothfärbung. Da das verfügbare Material dieser Säure leider ein sehr geringes war, konnten nur einige Centigramme derselben in das Bariumsalz überführt werden. Die Säure wurde mit einem Überschusse von aufgeschlemmtem kohlen-sauren Baryt gekocht, heiss filtrirt. Aus dem Filtrate schied sich zuletzt das Salz in seidenglänzenden feinen Nadeln ab. Dieselben sind im Wasser äusserst leicht löslich.

0·1054 g lufttrockenes Salz ergaben, bei 120° getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0·0080 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{17}O_{11})_2Ba_3 + 5H_2O$
H_2O	7·59	7·04.

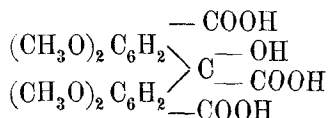
0·0974 g Salz, bei 120° getrocknet, gaben 0·0510 g Barium-sulfat.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{17}O_{11})_2Ba_3$
Ba. 30·78	32·18.

Infolge der allzu geringen Menge konnte keine grössere Genauigkeit der Analyse erzielt werden; nichtsdestoweniger ergibt sich mit einiger Sicherheit, dass die Säure eine dreibasische ist.

Sie ist jedenfalls die Tetramethoxybenzhydrol-tricarbonsäure.



Als Derivat der Benzilsäure ist sie auch durch die bereits erwähnte charakteristische Schwefelsäurereaction gekennzeichnet.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Tetramethoxydiphtalyl.

25 g der Substanz wurden mit 20 g Kali und wenig Wasser im Silbertiegel geschmolzen. Die Masse erstarrte sofort zu einem rothgelben Breie. Derselbe wurde in Wasser gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein hellgrüner Niederschlag ziemlich reichlich zur Ausscheidung kam. Schmelzlinie 200—290°. Dieser Körper bestand, wie sich leicht an seinem Verhalten erkennen liess, im Wesentlichen aus der Säure $C_{20}H_{18}O_{10}$.

1 g letzterer Säure wurden mit 5 g Kalihydrat weiter geschmolzen. Die Schmelze färbt sich vorerst heller, später dunkelrothbraun. Nachdem die heftige Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde in Wasser gelöst; die Lösung war braungrün, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gelbbraun. Der angesäuerten Flüssigkeit entzog Äther einen Körper, der unscharf bei circa 200° unter Gasentwicklung schmolz. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid schön blau und auf Zusatz von kohlen-saurem Natron violett und schliesslich roth gefärbt.

In wässriger Lösung zeigt die Substanz Neigung zum Effloresciren, wobei die am Rande ausgeschiedenen Kryställchen bald braun werden; dieselben schmelzen zwischen 154—156°. Bleizucker gibt einen im Überschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Ammoniakalisches Silbernitrat wird in der Kälte sofort reducirt, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen der Flüssigkeit. Wenn man eine kleine Menge Substanz im Reagirglas mit einem Splitter Ätzkali schmilzt, die im Wasser gelöste Schmelze ansäuert, so zeigt die aus der Lösung durch Äther extrahirte Substanz die Eisenreaction der Protocatechusäure. Dies entspricht vollkommen dem Verhalten der Methylnorhemipinsäure, welche nach Wegscheider's¹ Beobachtungen bei 152—155° schmilzt, wenn sie aus wässriger Lösung mit Krystallwasser anschiesst, bei 223—225° aber, wenn sie durch Eindunsten aus einer Lösung in wasserfreiem Äther erhalten worden ist. Die von uns beobachteten Schmelzpunkte stimmen zwar mit diesen nicht scharf überein, sie entsprechen aber vollkommen denjenigen, welche Wegscheider bei wasserhaltiger Methylnorhemipinsäure gefunden, welche etwas wasserfreie Säure, und bei wasserfreier, wenn sie wasserhaltige enthielt.

Da auch die übrigen Reactionen mit jenen der Methylnorhemipinsäure vollkommen übereinstimmen, wie sie von Liechti,² Mathiessen und Forster³ und Wegscheider mitgetheilt werden, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass wir es mit dieser Substanz zu thun hatten, deren Bildung bei dieser Reaction übrigens leicht verständlich ist. Zu einer Analyse reichte die vorhandene Menge Substanz leider nicht aus.

Untersuchung des alkoholischen Filtrates vom Tetramethoxyldiphtalyl.

Das alkoholische Filtrat von der Cyankaliumreaction wurde abermals mit Cyankalium versetzt und gekocht; da sich vom gelben Körper nichts mehr abscheidet, wurde nach dem Filtriren zur Syrupconsistenz verdampft; der Syrup hatte braunrothe

¹ Monatshefte, III, 376.

² Liebig's Annal., Suppl. VII, 156.

³ Jahresbericht, 1876, 809.

Farbe und zeigte Neigung zum Krystallisiren. Er wurde mit Wasser gemischt und mit viel Wasser verdünnt. Über Nacht bildete sich ein weissgelber, krystallinischer Bodensatz, der den Schmelzpunkt $60-70^{\circ}$ zeigte. Er wurde abfiltrirt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten trübte sich die Flüssigkeit milchig und nach einiger Zeit schieden sich wohlausgebildete Nadeln von scharfem Schmelzpunkte 71° ab. Die Menge dieser Substanz war keine grosse; aus 100 g Opiansäureester resultirten kaum 4 g .

Da dieser Körper in der Kälte von verdünnten Alkalien nicht gelöst wurde, erhitzen wir ihn am Wasserbade mit alkoholischem Kali, um, falls er ein Ester wäre, eine Verseifung herbeizuführen. Nach Verlauf einer Viertelstunde kamen weisse Kryställchen eines Kaliumsalzes zur Abscheidung (*a*). Als deren Menge nach einer halben Stunde nicht zunahm, goss man die Flüssigkeit (*b*) ab. Dieselbe wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdunsten lassen, hierauf nach dem Erkalten mit Salzsäure zerlegt. Es schied sich ein gelblichweisser Körper ab vom Schmelzpunkte $137-140^{\circ}$. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wiesen die Krystalle den Schmelzpunkt 140° auf. Der Körper (*a*) wurde von wenig Wasser mit Leichtigkeit aufgenommen, sodann mit Salzsäure angesäuert. Da sich nichts ausschied, wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Verdunsten wohlausgebildete Nadeln, die bei $165-170^{\circ}$ schmolzen. Da die Schmelzpunkte dieser drei Substanzen 71° , 140° , 170° mit jener des neutralen Esters 71° , des sauren Esters 140° , sowie mit jenem der Hemipinsäure selbst übereinstimmten, lag der Gedanke nahe, dass hier der vor Kurzem von Wegscheider¹ bereitete neutrale Ester gebildet worden sei, der durch die Behandlung mit alkoholischem Kali in den sauren Ester und zum Theil in Hemipinsäure zerlegt worden ist.

Die Analyse der bei 71° schmelzenden Substanz bestätigte diese Vermuthung.

0.1803 g Substanz gaben 0.4004 g Kohlensäure und 0.1059 g Wasser.

¹ Monatshefte für Chemie, XI, 538.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_8$
C.	60·56	59·78
H.	6·52	6·32.

Die Hemipinsäure wurde überdies mit Sicherheit identificirt, durch ihr Verhalten beim Schmelzen, wie es von Goldschmiedt und Ostersetzer¹ beschrieben worden ist, durch Überführung in das bei 166° schmelzende Anhydrid, durch die Reaction mit Eisenchlorid, Silbernitrat und Bleizucker, sowie durch Darstellung des bei 96° schmelzenden Äthylhemipinimids.

Da das Filtrat vom eben beschriebenen neutralen Hemipinsäureäthylester keinen Niederschlag mehr absetzte, wurde die Flüssigkeit vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Es fällt unter starker Blausäureentwicklung sehr reichlich ein braunrothes Harz aus. Dasselbe wurde absetzen gelassen, die salzsaure Flüssigkeit abgossen und das Harz im verdünnten Alkohol gelöst. Beim Stehen schieden sich schöne farblose Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 200° zeigen, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol auf 204° stieg.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1827 g Substanz ergaben 0·4122 g Kohlensäure und 0·0823 g Wasser.

In 100 Theilen:

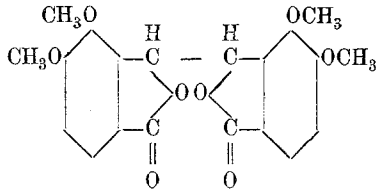
	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{10}H_{10}O_4$	$C_{20}H_{18}O_8$
C.	61·52	61·85	62·18
H.	5·00	5·15	4·66.

Die Analyse der Substanz stimmt namentlich im Kohlenstoffgehalt besser auf die Formel $C_{10}H_{10}O_4$, welche dem Mekonin und dem Pseudomekonin zukommen. Diese Verbindungen schmelzen bei 110°, beziehungsweise 123—124°.

Der hohe Schmelzpunkt unserer Substanz verleiht der zweiten Formel einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit und die

¹ Monatshefte für Chemie, IX, 762.

Annahme, dass der neuen Verbindung die Structur eines Tetramethoxyhydrodiphtalyls



zukomme, dürfte kaum gewagt erscheinen, umso mehr, als auch das Verhalten der Substanz damit vereinbar ist und für ihre Bildung bei der Reaction eine Erklärung nabeliegt. Die Substanz ist nicht allzu schwer löslich selbst in verdünntem Alkohol, Chloroform, Benzol, leicht in kochendem Eisessig. Von kohlen-saurem Natron wird sie nicht aufgenommen und auch Ätzkali nimmt selbst bei Wasserbadtemperatur kaum etwas davon auf, hingegen löst sich der Körper leicht in kochender Kalilauge auf und beim Ansäuern fällt wieder ein bei 203° schmelzender Niederschlag, also wohl unveränderte Substanz, aus. Dies Verhalten entspricht vollkommen demjenigen eines Lactons.

Die alkalische Lösung wurde genau mit Salpetersäure neutralisirt und Silbernitrat hinzugefügt; es entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der unter der Flüssigkeit in der Kälte längere Zeit unverändert bleibt, aber auf dem Filter sehr rasch dunkel wird, so dass leider die Analyse dieses Silbersalzes nicht ausgeführt werden konnte. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung in der Kälte mit schön weingelber Farbe, die beim Erwärmen in eine prachttvolle, sehr intensiv blaurothe übergeht. Wasser fällt daraus einen weissen Niederschlag. Fügt man zur weingelben Lösung auch nur die geringste Spur Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sehr dunkelbraun, verblasst allmählig und nimmt eine schön gelbrothe Färbung an. Dieselbe Farbenveränderung bewirkt Salpetersäure auch in der durch Erwärmen blauroth gewordenen Lösung. Durch Wasser wird aus dieser Lösung nichts abgeschieden.

Die Flüssigkeit, aus welcher der Hemipinsäurediäthylester gewonnen und aus der dann durch Salzsäure das, das Tetramethoxyhydrodiphtalyl enthaltende, Harz ausgefällt worden

war, wurde nun mit Äther ausgeschüttelt. Der syrupöse Rückstand der ätherischen Lösung wurde mit verdünntem Alkohol versetzt; aus dieser Lösung schieden sich noch Krystalle des an Schmelzpunkt und Schwefelsäurereaction leicht erkenntlichen Tetramethoxyhydrodiphtalyls aus. Nach Entfernung derselben durch Filtration wurde die Lösung im Wasserbade eingedunstet. Es hinterbleibt ein bernsteingelber, sehr stark sauer reagirender Syrup in nicht geringer Menge, der selbst nach langem Stehen im Exsiccator keine Spur von Krystallisation zeigt, jedoch erhärtet.

Der Syrup ist in kochendem Wasser beinahe vollständig löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Er löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak und zersetzt Carbonate. Wenn man die Lösung in Ammoniak zur Trockene verdampft, den Rückstand in Wasser aufnimmt, so gibt die wässrige Lösung mit Silbernitrat einen gelben, flockigen, mit Bleizucker einen weissen, im Überschusse löslichen, und mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag. Auf Zusatz von Chlorbarium entsteht keine Fällung.

Ammoniakalisches Silbernitrat wird von dem Syrup in der Kälte sofort reducirt.

Die Bildung des neutralen Hemipinsäureesters einerseits als Oxydationsproduct, des Tetramethoxyhydrodiphtalyls andererseits als Reductionsproduct, bei der Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureester oder vielleicht auf das primär entstehende Tetramethoxydiphtalyl, dürften im Zusammenhange stehen und etwa vergleichbar sein der Bildung von Benzylalkohol und Benzoesäure aus Bittermandelöl bei der Einwirkung von Kalilauge oder der analogen Umwandlung von Opiansäure in Mekonin und Hemipinsäure. Dass sich unter dieser Voraussetzung der neutrale und nicht der saure Hemipinsäureester bildet, wäre immerhin auffallend.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, ob die geäußerte Vermuthung bezüglich der Bildung des Esters und Tetramethoxyhydrodiphtalyls richtig ist, wurden folgende zwei Versuche gemacht.

1. 1·2 g Tetramethoxydiphtalyl wurden am aufsteigenden Kühler mit absolutem Alkohol und Cyankalium durch 6 Stunden

gekocht. Nach dem Filtriren und Waschen des Rückstandes mit Alkohol und Wasser ergab sich, dass nur mehr 0·7 g des Ausgangsproductes vorhanden waren. Die Lösung, welche braun gefärbt war, wurde durch Destillation grösstentheils vom Alkohol befreit und dann mit Wasser verdünnt; es entstand eine schwache Trübung, wie bei der Abscheidung des Hemipinsäureesters. Das klare Filtrat lieferte beim Ansäuern eine harzige Ausscheidung, wie sie bei der Darstellung des Tetramethoxyldiphtalyls beobachtet worden ist.

Aus diesem Versuche geht also hervor, dass Cyankalium unter den gegebenen Umständen thatsächlich auf Tetramethoxyldiphtalyl einwirkt. Leider waren die Mengen der erhaltenen Zersetzungsproducte zu gering, um eingehender untersucht zu werden.

2. Die eben mitgetheilte Beobachtung legte es nahe, durch einen quantitativen Versuch festzustellen, ob nicht die, wie bereits mitgetheilt wurde, auch in der Kälte stattfindende Umsetzung von Opiansäureester und Cyankalium glatter verlaufe und eine bessere Ausbeute des Hauptreactionsproductes liefere:

5 g Opiansäureester wurden in kaltgesättigter alkoholischer Lösung mit 5 g Cyankalium durch 40 Stunden im Schüttelapparat geschüttelt, die hellgelbe Lösung abgesaugt und der Niederschlag mit Alkohol und Wasser zur Befreiung von Cyankalium erschöpfend gewaschen. Es hatten sich 1·05 g Tetramethoxyldiphtalyls gebildet, also 21%, was ungefähr der auch bei Wasserbadtemperatur sich bildenden Menge entspricht.

Die alkoholische Mutterlauge wurde durch Destillation von Alkohol nahezu befreit und mit Wasser verdünnt; es konnten dieselben Producte darin nachgewiesen werden, wie bei der Bereitung bei höherer Temperatur.

Untersuchung des Filtrates vom Diphtalyl.

Die alkoholische Lösung wurde ebenso, wie dies beim entsprechenden Filtrate vom gelben Körper aus Opiansäureester geschehen ist, mit Wasser verdünnt, der Alkohol vertrieben und die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert; es fällt zuerst eine braune Schmiere heraus, in der Krystalle eingebettet sind, dann setzen sich an den Wänden des Gefässes noch Krystallkrusten

ab; es wurde filtrirt und der Niederschlag mit verdünntem Alkohol gewaschen, wodurch die Schmiere in Lösung geht.

Der Niederschlag wurde in verdünntem kohlensauren Natron in der Kälte gelöst, von einer Spur unlöslicher Substanz filtrirt und mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Die Substanz ist krystallinisch, gelblich gefärbt und kann durch absoluten Alkohol leicht in zwei Körper zerlegt werden, wovon der eine in diesem Lösungsmittel sehr schwer, der andere, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich ist und beim Stehen sich daraus bald in gelblichen, zu Krusten vereinigten Kryställchen ausscheidet.

Der schwer lösliche Körper ist blendend weiss, stickstofffrei; er löst sich in verdünnter Schwefelsäure erst bei schwachem Erwärmen farblos auf und auch der Zusatz von Salpetersäure bewirkt keine Farbenreaction. Der Schmelzpunkt liegt bei 246° und die Verflüssigung erfolgt unter Zersetzung.

Der in Alkohol leicht lösliche Körper zeigt eine intensive Stickstoffreaction; er schmilzt ebenfalls unter Zersetzung bei 246° .

Die Substanzen konnten, da der Versuch mit Phtalaldehydsäureester mit nur 5 g Substanz vorgenommen worden war, nicht näher untersucht werden. Es soll dies aber demnächst nachgeholt werden. Ebenso soll auch späterem Studium vorbehalten werden, festzustellen, ob sich hier der nach Analogie unserer Beobachtungen bei dem Opiansäureester zu erwartende Phtalsäureester gebildet hat.
