

# Condensationen von Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon

von

stud. chem. **Arthur Hamburger.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14 Juli 1898.)

Vor einer Reihe von Jahren hat Goldschmiedt<sup>1</sup> gefunden, dass sich Opiansäure bei Gegenwart von verdünntem Alkali mit Aceton und Acetophenon sehr leicht condensiren lasse. Bei der Untersuchung der neuen Verbindungen ergab sich, dass die Opiansäure auch in diesem Falle, wie in vielen anderen, nicht als *o*-Aldehydosäure, sondern in ihrer tautomeren Form reagirt habe. Die Condensationsproducte sind dann später auf Veranlassung Goldschmiedt's von Hemmelmayr<sup>2</sup> eingehender studirt worden.

Da bisher die analogen Reactionen mit der verhältnissmässig leicht zugänglichen Phtalaldehydsäure nicht ausgeführt worden sind, habe ich es über Aufforderung des Herrn Prof. Goldschmiedt unternommen, diese Lücke auszufüllen.

## Phtalaldehydsäure und Aceton.

10 g Phtalaldehydsäure und 9 g Aceton wurden in 900 g Wasser gelöst und mit 40 *cm*<sup>3</sup> 10<sup>0</sup>/<sub>6</sub>-Natronhydratlösung versetzt. Nach 24—48stündigem Stehen bei einer Temperatur von 40—60° wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch eine milchige Trübung entstand. Nach längerem Stehen setzte sich ein klebriger Niederschlag ab, der abfiltrirt, mit kaltem Wasser

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 12, 474.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 13, 663 und ebenda 14, 390.

gewaschen und in heissem Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten schieden sich weisse, verfilzte Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 156—157° constant schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1780 g Substanz gaben 0·4594 g Kohlensäure und 0·0696 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$
C .....	70·39	70·80
H .....	4·32	4·34

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist unter obigen Versuchsbedingungen und auch bei Anwendung geringerer Mengen Aceton klein. In weitaus grösserer Menge wird ein zweiter Körper gebildet, der aus dem salzsauren Filtrate durch Ausschütteln mit Äther, besser noch durch Eindampfen gewonnen werden kann. In beiden Fällen erhält man ölige Producte, welche meistens schwierig krystallisiren, aber durch mehrmaliges Auflösen in kochendem Wasser und Abfiltriren geringer Mengen einer rothbraunen, in Wasser schwer löslichen Schmiere schliesslich zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Zur Entfernung noch anhaftender Schmierer wurden die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise gelingt es, die Substanz in weissen, anscheinend quadratischen, bei 67 bis 68° schmelzenden Platten von bisweilen beträchtlicher Grösse zu gewinnen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

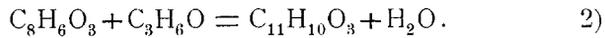
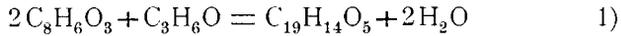
0·2016 g Substanz gaben 0·5116 g Kohlensäure und 0·0933 g Wasser.

In 100 Theilen:

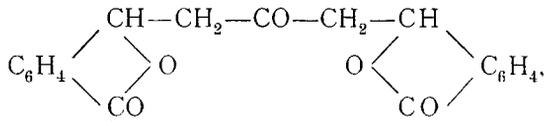
	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$
C .....	69·20	69·47
H .....	5·14	5·26

Der Körper ist in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol sehr leicht, in Chloroform und Petroläther weniger leicht löslich.

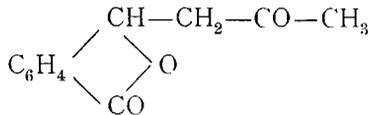
Das Ergebniss der Analysen beider Verbindungen lässt keinen Zweifel aufkommen, dass dieselben aus einem Molekül Aceton und zwei Molekülen Phtalaldehydsäure, beziehungsweise aus einem Molekül Aceton und einem Molekül Phtalaldehydsäure unter Abspaltung von zwei, respective einem Molekül Wasser gebildet worden sind. Die Reaktionsgleichungen sind demnach folgende:



Dass auch die Phtalaldehydsäure, wie die Opiansäure als Lacton reagirt habe, geht aus nachstehenden Beobachtungen hervor, die vollkommen jenen entsprechen, die seinerzeit an den analogen Körpern aus Opiansäure und Aceton gemacht worden sind. Beide Substanzen lösen sich nämlich in kalter Kalilauge nur langsam, in kochender schnell mit intensiv gelber Farbe, was gegen das Vorhandensein einer Carboxylgruppe spricht. Brom wird nicht addirt, sondern wirkt substituierend, was die Annahme einer doppelten Bindung ausschliesst. Der höher schmelzende Körper ist daher als Diphtaliddimethylketon



der andere als Phtaliddimethylketon



zu bezeichnen.

Bei einer Darstellung der beiden Condensationsproducte, bei welcher grössere Mengen Phtalaldehydsäure zur Anwendung kamen, wurde beim Ausschütteln mit Äther neben dem Phtaliddimethylketon eine Säure gefunden, welche durch Lösen

in kalter Sodalösung getrennt und durch Ausschütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Äther und Verdunsten desselben isolirt werden konnte. Die Säure sinterte bei  $173^{\circ}$  und verflüssigte sich unter lebhafter Gasentwicklung bei  $177-180^{\circ}$ . Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde sie gereinigt.

Ihre Analysen gaben folgende Zahlen:

- I.  $0\cdot2284$  g Substanz gaben  $0\cdot4843$  g Kohlensäure und  $0\cdot0723$  g Wasser.  
 II.  $0\cdot2013$  g Substanz gaben  $0\cdot4287$  g Kohlensäure und  $0\cdot0645$  g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_8H_6O_4$
C . . . . .	57·83	58·07	57·83
H . . . . .	3·51	3·56	3·61

Die Ergebnisse der Analyse liessen auf Phtalsäure schliessen, welche Vermuthung in dem Verhalten der Säure beim Sublimiren bestätigt wurde. Die durch Sublimation erhaltenen weissen Nadeln zeigten den Schmelzpunkt  $126-127^{\circ}$ , welcher dem des Phtalsäureanhydrides entspricht.

Die Bildung von Phtalsäure bei der Einwirkung von Ätzkali auf Phtalaldehydsäure wäre durchaus nicht auffallend. Opiansäure geht, wie schon Mathiessen und Forster<sup>1</sup> festgestellt haben, beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge in Mekonin und Hemipinsäure über und Opiansäureester wird nach Goldschmiedt und Egger<sup>2</sup> durch alkoholische Cyankaliumlösung in Tetramethoxyhydrodiphtalyl und Hemipinsäureester übergeführt. Beide Reactionen sind vergleichbar der Bildung von Benzylalkohol und Benzoësäure aus Benzaldehyd bei Einwirkung von Alkalien.

Ich habe übrigens die Bildung von Phtalsäure und Phtalid bei Einwirkung verdünnter wässriger Kalilauge auf Phtalaldehyd-

<sup>1</sup> Liebig's Ann., Suppl. Bd. 1, 332.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 12, 49.

säure direct constatirt. Zu diesem Behufe wurden 3 g Phtalaldehydsäure mit 1·2 g festen Ätzkali in 200 g Wasser gelöst und 72 Stunden bei der Temperatur von 40° stehen gelassen. Hierauf wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des ätherischen Extractes konnte neben unveränderter Phtalaldehydsäure Phtalsäure und Phtalid enthalten. Da die erstere sich beim Kochen mit absolutem Alkohol sehr leicht esterificiren lässt, wurde dieser Umstand benützt, um sie von der Phtalsäure zu trennen. Die gesammte Substanzmenge wurde durch eine Stunde am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol gekocht, 12 Stunden stehen gelassen und dann der Alkohol verdunstet. Der Rückstand wurde in der Kälte mit Natriumcarbonatlösung behandelt und auf diese Weise die Phtalsäure in Lösung gebracht. Es wurde nun abgesaugt und das angesäuerte Filtrat mit Äther extrahirt.

Das so erhaltene krystallisirte Product sinterte bei 173° und war bei 183° unter Zersetzung klar geschmolzen. Es sublimirte in Nadeln, die bei 120° sinterten und bei 126° geschmolzen waren. Es war also jedenfalls Phtalsäure entstanden. Die Ausbeute an Phtalsäure betrug kaum 10%.

Zum Nachweise des Phtalids wurde das Gemenge von Phtalid und Phtalaldehydsäureäthylester mit Salzsäure gekocht, um den Ester zu verseifen. Das durch Extrahiren mit Äther gewonnene Product wurde in der Kälte mit Sodalösung behandelt und der geringe ungelöst gebliebene Rückstand durch den Schmelzpunkt 73° als Phtalid erkannt.

Aus der angesäuerten Sodalösung wurde durch Äther die Hauptmenge der Phtalaldehydsäure zurückgewonnen, welche durch den Schmelzpunkt 96—97° charakterisirt wurde.

Ein Parallelversuch, der mit den gleichen Mengen bei derselben Temperatur ausgeführt wurde, während ein Luftstrom durch die Flüssigkeit ging, lieferte eine etwas bessere Ausbeute an Phtalsäure.

Schliesslich sei erwähnt, dass die zu diesen Versuchen verwendete Phtalaldehydsäure durch Esterificirung mit Alkohol und Behandlung mit Natriumcarbonat auf Phtalsäure geprüft wurde, ohne dass auch nur eine Spur derselben hätte nachgewiesen werden können.

### Einwirkung von Hydroxylamin auf Diphtaliddimethylketon.

3 g Substanz und 1 g salzsaures Hydroxylamin wurden in 17  $cm^3$  10% Natronlauge unter Zusatz von Alkohol gelöst und mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Ansäuern und Verdünnen mit Wasser schied sich ein schmieriger Niederschlag aus, der durch Lösen in kaltem Eisessig und Abdunsten desselben über Kalk theilweise in fester Form erhalten wurde. Die unter dem Mikroskope undeutlich krystallinische Masse war in Wasser, Essigsäure, Essigäther und Benzol fast unlöslich. Auch in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton und Chloroform löste sie sich nur sehr schwer, hingegen in verdünnter Kalilauge selbst in der Kälte mit gelber Farbe; Säuren fällten die Substanz wieder flockig aus.

Zur Analyse wurde die Substanz wiederholt mit heissem Benzol und dann mit verdünnter Essigsäure extrahirt. Sie hatte dann noch immer keinen scharfen Schmelzpunkt, denn sie fängt bei 181° zu sintern an, schmilzt aber erst bei 197—203°. Die ermittelten Zahlen entsprechen jedoch der Zusammensetzung des Diphtaliddimethylketoxims.

- I. 0.2040 g Substanz gaben 0.5034 g Kohlensäure und 0.0852 g Wasser.  
 II. 0.2032 g Substanz gaben 7.7  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 15° und 746 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{15}O_5N$
	I	II	
C . . . . .	67.30	—	67.65
H . . . . .	4.63	—	4.45
N . . . . .	—	4.35	4.15

### Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtaliddimethylketon.

5 g Substanz wurden mit 2.8 g salzsaurem Hydroxylamin in 48  $cm^3$  10% Kalilauge und Alkohol gelöst und 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure schied sich ein Brei von gelblichen

Krystallen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den constanten Schmelzpunkt  $127-128^{\circ}$  zeigten, obwohl die Substanz durch das Umkrystallisiren eine etwas dunkler gelbe Farbe angenommen hatte. Die Substanz ist in Methylalkohol, Alkohol und Äther sehr leicht löslich, weniger leicht in Wasser; in Benzol und Chloroform ist sie nur sehr wenig löslich. In kalter Sodalösung und Kalilauge ist sie merklich leichter löslich als in Wasser.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I.  $0.1949\text{ g}$  Substanz gaben  $0.4575\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.0960\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0.1945\text{ g}$  Substanz gaben  $12\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff bei  $15^{\circ}$  und  $747\text{ mm}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$
	I	II	
C.....	64.01	—	64.39
H.....	5.47	—	5.36
N.....	—	7.10	6.83

Löst man diesen Körper in kochendem Wasser, so bildet sich beim Erkalten eine Emulsion, welche sich allmähig unter Abscheidung schöner, weisser, verfilzter Blätter vom Schmelzpunkte  $59-61^{\circ}$  klärt. Die Substanz wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, wodurch keine Veränderung des Schmelzpunktes erzielt wurde. In Benzol, Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser ist sie leicht löslich, ebenso in Kalilauge und Sodalösung, weniger leicht in kaltem Wasser.

Bei der Analyse lieferte sie folgende Zahlen:

- I.  $0.1904\text{ g}$  Substanz gaben  $0.4466\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.0959\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0.2083\text{ g}$  Substanz gaben  $12.5\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff bei  $16^{\circ}$  und  $731\text{ mm}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$
	I	II	
C . . . . .	63·97	—	64·39
H . . . . .	5·57	—	5·36
N . . . . .	6·70	—	6·83

Es liegen also zwei isomere Verbindungen vor. Die Umlagerung der höher schmelzenden in die niedriger schmelzende geht nicht nur beim Kochen mit Wasser, sondern auch beim andauernden Erhitzen der ersteren auf  $100^\circ$  quantitativ vor sich. Erhitzt man eine gewogene Menge derselben im Trockenschranke auf die genannte Temperatur, so ist dieselbe nach etwa 2—3 Stunden ohne einen Gewichtsverlust erlitten zu haben, ganz verflüssigt. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer gelben, glasartigen Masse, die aus sehr stark verdünntem Alkohol mit dem Schmelzpunkte des weissen, niedriger schmelzenden Isomeren ausfällt.

Beide Isomere gaben in concentrirt schwefelsaurer, verdünnt schwefelsaurer und alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid, Kaliumbichromat und Natriumnitrit keine Farbenreactionen.

Die auffallende Thatsache, dass bei einem nicht rein aromatischen Ketone die Bildung zweier isomerer Substanzen durch Einwirkung von Hydroxylamin beobachtet wurde, war zunächst nicht ohneweiters dahin zu interpretiren, dass es sich im vorliegenden Falle um stereochemisch isomere Oxime handle. Besonders naheliegend erschien die Möglichkeit der Bildung eines Isoxazolderivates, wie solche von Claisen und Lowmann<sup>1</sup> bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf 1,3-Diketone, von Claisen,<sup>2</sup> sowie Claisen und Stock<sup>3</sup> auf 1,3-Ketonaldehyde, von Rupe und Schneider<sup>4</sup> auf  $\beta$ -Halogenketone und noch von Anderen beobachtet worden sind. Die Annahme eines Isoxazolinringes würde eine Aufspaltung der Lactongruppe unter Bildung

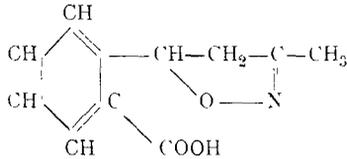
<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft., XXI, 1149.

<sup>2</sup> Ebenda, XXIV, 3900.

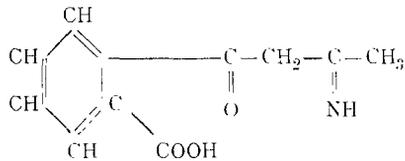
<sup>3</sup> Ebenda, XXIV, 130.

<sup>4</sup> Ebenda, XXVIII, 965.

einer Carboxylgruppe voraussetzen, so dass der Substanz nachstehende Formel zukommen würde:



Für diese Formel oder diejenige eines daraus durch Umlagerung gebildeten Ketonimins:



die etwa noch in Betracht kommen könnte, liessen sich keine Anhaltspunkte gewinnen. Die nicht unbeträchtliche Löslichkeit der beiden Isomeren in kalter Sodalösung, die aber nur langsam und ohne merkliche Kohlensäureentwicklung stattfindet, sowie in Kalilauge, kann nicht als Beweis für die Gegenwart einer Carboxylgruppe dienen, denn die Muttersubstanz, das Phtaliddimethylketon, verhält sich gegen Carbonate und Laugen ganz ähnlich. Besonders aber spricht gegen die Annahme eines Isoxazolinringes der Umstand, dass beide Verbindungen beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren schon nach wenigen Minuten eine fast vollständige Zerlegung in Keton und Hydroxylamin erfahren. Das erstere konnte in beiden Fällen durch seine charakteristische Krystallform und den Schmelzpunkt, das letztere durch Reduction Fehling'scher Lösung nachgewiesen werden. Es scheinen daher wirklich stereochemisch isomere Oxime vorzuliegen.

Stereochemisch isomere Oxime bei Ketonen der Fettreihe wurden bereits von Angeli und Chiussi<sup>1</sup> bei der Acetacrylsäure beobachtet, doch wäre gerade dieser Fall, der nicht näher untersucht zu sein scheint, eventuell durch eine geometrische Isomerie der doppelten Bindung erklärlich.

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXV, 2207.

Ferner haben Knoevenagel<sup>1</sup> und Hagemann<sup>2</sup> je ein Oxim des Methylcyclohexenons dargestellt, deren Constitution nur durch stereochemische Isomerie erklärt werden kann.

Endlich haben in jüngster Zeit Harries und Jablonski<sup>3</sup> zwei isomere Oxime des Mesityloxides beschrieben, bei welchen sie die Annahme einer stereochemischen Isomerie machen. In allen drei erwähnten Fällen ist die Analogie mit dem mir vorliegenden insoferne nicht vollständig, als in ihnen Oxime mit doppelter Bindung die Erscheinung zeigen.

Ein Versuch, durch die Beckmann'sche Umlagerung eine Configurationsbestimmung der beiden Isomeren durchzuführen, gab nicht den gewünschten Aufschluss über die Constitution derselben. Derselbe wurde in folgender Weise vorgenommen:

7 g des höher schmelzenden Oxims, welches der labilen Form entspricht, wurden in 52 g Eisessig und 18 g Essigsäureanhydrid in der Kälte gelöst und in die klare Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Hierauf wurde das Gemisch etwa 12 Stunden stehen gelassen und dann in Wasser gegossen. Aus der zuerst entstandenen Emulsion schieden sich nach kurzem Stehen Krystalle aus, die abfiltrirt und bis zur Constanz des Schmelzpunktes aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Auf diese Weise wurden etwa  $1\frac{1}{2}$  g eines weissen, in breiten, bis 2 cm langen Nadeln krystallisirenden Körpers erhalten, der bei 99° bis 101° klar schmilzt. Neben diesem Producte wurde aus dem Filtrate noch ein Öl erhalten, welches nach längerem Stehen noch theilweise Krystalle vom obigen Schmelzpunkte lieferte.

Aus dem niedriger schmelzenden Oxime, der stabilen Form, wurde bei ganz gleicher Behandlung derselbe Körper erhalten, was wohl damit zu erklären ist, dass der höher schmelzende unter Einwirkung der Salzsäure bereits in der Kälte eine Umlagerung in die stabile Form erleidet.

Bei der Analyse des Reactionsproductes wurden nachstehende Zahlen erhalten.

---

<sup>1</sup> Liebig's Ann. der Chemie, 281, 99.

<sup>2</sup> Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXVI, 886.

<sup>3</sup> Ebenda, XXXI, 1371.

- I. 0·1976 g Substanz gaben 0·4582 g Kohlensäure und 0·0869 g Wasser.
- II. 0·1993 g Substanz gaben 0·4620 g Kohlensäure und 0·0860 g Wasser.
- III. 0·2105 g Substanz gaben 11·7 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 20° und 743 mm.
- IV. 0·2170 g Substanz gaben 12·6 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 23° und 741 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C.....	63·24	63·22	—	—
H.....	4·88	4·79	—	—
N.....	—	—	6·21	6·36

Da die bei der Beckmann'schen Umlagerung zu erwartenden Substanzen dieselbe Zusammensetzung wie das Oxim haben, ihnen daher nachstehende Procentzahlen zukommen:

	Berechnet für <u>C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub></u>
C .....	64·39
H .....	5·36
N .....	6·83,

so ist es klar, dass die Verbindung nicht das Product dieser Umlagerung sein konnte. Ich bemerke, dass die Substanz zwischen den beiden Verbrennungen nochmals umkrystallisirt worden ist, ohne den Schmelzpunkt zu verändern, und dass sie sich als chlorfrei erwies.

Beim Kochen mit rauchender Salzsäure und Extrahiren der sauren Lösung mit Äther wurde zunächst ein Öl erhalten, welches bald in den für Phtaliddimethylketon charakteristischen kochsalzähnlichen quadratischen Platten krystallisirte, die den Schmelzpunkt dieses Körpers (67—68°) zeigten.

Die extrahirte Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und reducirte sodann Fehling'sche Lösung energisch in der Kälte, was auf die Anwesenheit von Hydroxylamin schliessen lässt.

Dieses Verhalten schliesst, da die Reaction nahezu quantitativ verläuft, vollkommen aus, dass etwa ein verunreinigtes Umlagerungsproduct vorgelegen habe. Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd für ein Acetylproduct des Oxims, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_4$
C . . . . .	63·23	63·16
H . . . . .	4·84	5·26
N . . . . .	6·28	5·67

Ich habe nun versucht, durch Abspaltung von Acetyl den Nachweis zu führen, dass eine Acetylverbindung entstanden war. Die kleine, noch vorhandene Substanzmenge wurde mit verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann abdestillirt. Das saure Destillat wurde neutralisirt, zur Trockene eingedampft und der Rückstand durch die Kakodylreaction als Acetat erkannt. Es dürfte also wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass in der That das Acetylproduct der stabilen Form des Oxims vorgelegen hat. Leider stand mir kein Material mehr zur Verfügung, um weitere Versuche, die Beckmann'sche Umlagerung zu vollziehen, anzustellen; es soll dies später nachgetragen werden.

#### **Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtaliddimethylketon.**

Bei der Einwirkung von molecularen Mengen von Phenylhydrazin auf Phtaliddimethylketon bei 60—70°, bei 100° und bei 150—160° im zugeschmolzenen Rohre wurde jedes Mal ein rothbraunes, schmieriges Product erhalten, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

#### **Einwirkung von Brom auf Phtaliddimethylketon.**

1 g Substanz wurde in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Brom in Eisessig, deren Gehalt bestimmt war, so lange versetzt, bis die Farbe des Broms bei schwachem Erwärmen nicht mehr verschwand. Es wurden unter Entwicklung von Bromwasserstoff 0·8 g Brom verbraucht, was etwa einem Moleküle

Brom entspricht. Es fand also jedenfalls Substitution eines Wasserstoffatoms gegen Brom statt, was gegen die Anwesenheit einer doppelten Bindung spricht. Das Bromproduct, welches durch Äther extrahirt wurde, war schmierig und konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

### Phtalaldehydsäure und Acetophenon.

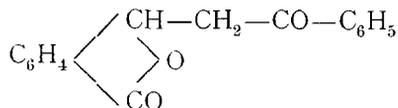
10 g Phtalaldehydsäure und 14 g Acetophenon wurden in 900 g Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz von 40 *cm*<sup>3</sup> 10% Natronlauge etwa 24 Stunden bei 40° stehen gelassen. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Acetophenon durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die hiebei entstandene Emulsion setzte sich nach 1—2 Tagen zu reichlichen Krystallkrusten ab, die abgesaugt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, verfilzte, weisse, lange Nadeln vom Schmelzpunkte 141—142° gaben. Die Ausbeuten waren sehr gut. Bei der Analyse gaben:

0·2138 g Substanz 0·5957 g Kohlensäure und 0·0920 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
C . . . . .	76·00	76·19
H . . . . .	4·77	4·76

Das Verhalten dieser Substanz gegen Alkalien stimmte mit dem der Acetoncondensationsproducte überein, d. h. sie war in kalter Lauge nur sehr langsam, in warmer sofort mit gelber Farbe löslich. Dieser Umstand und ihr Verhalten gegen Brom sprechen dafür, dass auch hier ein analoges Product zu dem von Goldschmiedt aus Opiansäure und Acetophenon erhaltenen vorlag, welches demnach als Phtalidmethylphenylketon



anzusprechen war. Der Körper ist in Wasser und Äther sehr wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

### Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalidmethylphenylketon.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf das Keton in alkoholischer Lösung weder in der Kälte, noch bei längerem Kochen ein. Auch eine methylalkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin, welche mit dem Keton mehrere Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt wurde, lieferte kein Oxim. Hingegen gab nachstehendes Verfahren ein gutes Resultat.

4 g Keton wurden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 40  $cm^3$  10% Natronlauge mit Alkohol in Lösung gebracht und einige Tage stehen gelassen. Beim Ansäuern mit Salzsäure entstand zunächst eine Emulsion, aus der sich nach mehrstündigem Stehen weisse Nadeln ausschieden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde eine bei  $177^\circ$  sinternde und bei  $181\text{--}182^\circ$  schmelzende Substanz gewonnen.

Bei einer Darstellung wurde neben diesem Körper in sehr geringer Ausbeute ein zweiter gewonnen, der sich bei  $180^\circ$  unter Gasentwicklung zersetzte und erst bei etwa  $215^\circ$  klar geschmolzen war. Leider gelang es nicht, diese Substanz in einer für die Analyse hinreichenden Menge darzustellen. Während sich das bei  $181\text{--}182^\circ$  schmelzende Oxim in heisser Sodalösung leicht löste, war das höher schmelzende vollständig unlöslich.

Die Analyse des ersteren gab nachstehende Zahlen:

- I. 0·2076 g Substanz gaben 0·5447 g Kohlensäure und 0·0913 g Wasser.  
 II. 0·2064 g Substanz gaben 9·8  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei  $19^\circ$  und 752 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$
	I	II	
C . . . . .	71·55	—	71·91
H . . . . .	4·88	—	4·87
N . . . . .	—	5·39	5·24

Der Körper ist in Alkohol, Äther und heissem Benzol ziemlich löslich, in Wasser fast unlöslich. Er ist sehr lichtempfind-

lich; frisch bereitet ist er weiss, er färbt sich aber schon beim Filtriren an den dem Lichte zugekehrten Seiten des Trichters gelb, während der Niederschlag im Innern weiss bleibt. Eine kleine Quantität der Substanz wurde dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und war schon nach einigen Minuten dunkelgelb, ohne den Schmelzpunkt verändert zu haben. Dagegen war eine andere Probe, die im Dunkeln aufbewahrt wurde, noch nach einigen Wochen rein weiss. Beim Umkrystallisiren der reinen Substanz aus Alkohol oder Benzol erhält man zuweilen rothe bis violette Lösungen, aus denen sie sich mit unverändertem Schmelzpunkte in Form von hellvioletten Nadelchen ausscheidet.

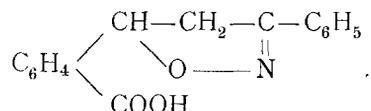
In kalter Kalilauge löst sich der Körper leicht auf und fällt aus der farblosen Lösung beim Ansäuern krystallisirt wieder heraus; auch hier war der Schmelzpunkt der gleiche geblieben. In Sodalösung löst er sich beim Erwärmen leicht, in der Kälte bei anhaltendem Schütteln ziemlich leicht, wenn auch ohne merkliches Aufbrausen zu einer schäumenden Lösung auf. Gegen Natriumbicarbonat verhält sich der Körper ebenso.

Da das in Rede stehende Product nach den Ergebnissen der Analyse zunächst für ein Oxim gehalten wurde, versuchte ich die Spaltung in Keton und Hydroxylamin durch Salzsäure auszuführen. Dieselbe gelang jedoch nicht; nach fünfstündigem Kochen mit concentrirter Salzsäure zeigten die beim Erkalten ausfallenden Krystalle den gewöhnlichen Schmelzpunkt, während das Filtrat Fehling'sche Lösung nicht reducirte. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe und gibt mit oxydirenden Reagentien keine Farbenreactionen.

Auch die Configurationsbestimmung durch die Beckmann'sche Umlagerung scheiterte bei diesem vermeintlichen Oxime. 5 g desselben wurden in 30 g Eisessig und 8 g Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach längerem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein klebriger, schmieriger Niederschlag ausfiel, der sich an den Gefässwänden festsetzte. Die überstehende Flüssigkeit wurde decantirt und der Rückstand wiederholt gewaschen. Derselbe war in Alkohol, Benzol, Methylalkohol, Eisessig, Chloroform und Äther leicht löslich, schwerer in heissem Wasser und

fiel aus allen diesen Lösungsmitteln wieder schmierig aus. Beim Kochen der Schmiere mit concentrirter Salzsäure entstand schon in der Hitze ein weisser, krystallisirter Niederschlag, der sich nach dem Absaugen durch den Schmelzpunkt und seine Lichtempfindlichkeit als zurückgewonnenes Oxim erwies. Ein zweiter Versuch, bei welchem Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 160° durch 4 Stunden zur Einwirkung kamen, gab beim Verdünnen eine ähnliche Schmiere, aus der durch Kochen mit concentrirter Salzsäure das unveränderte Ausgangsmaterial erhalten wurde.

Die auffallende Widerstandsfähigkeit dieser Verbindung gegen Salzsäure und ihre auffallende Löslichkeit in Soda insbesondere aber in Bicarbonatlösung machen es höchst wahrscheinlich, dass hier ein Isoxazolinderivat, und zwar 1-Carboxyphenyl-3-Phenylisoxazolin vorliegt, dem sonach nachstehende Formel zukommen müsste:



#### Einwirkung von Brom auf Phtalidmethylphenylketon.

2 g Substanz wurden in Eisessig gelöst und eine titrirte Lösung von Brom in Eisessig so lange zugesetzt, als bei gelindem Erwärmen Entfärbung eintrat; es wurden unter Entwicklung von Bromwasserstoff 1.3 g verbraucht, was etwa einem Moleküle Brom entspricht. In Wasser gegossen, schied sich das Bromproduct ölig ab, erstarrte aber nach kurzem Stehen harzig. In Wasser, Alkohol und Eisessig war es sehr leicht löslich; aus Benzol, Äther und Chloroform fiel es schmierig aus.

#### Einwirkung von Benzoylchlorid.

2 g Keton wurden mit 7.4 g Benzoylchlorid und 61  $\text{cm}^3$  10% Kalilauge 1½ Stunden geschüttelt und nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Das so erhaltene Product erwies sich als unverändertes Keton. Auch aus dem Filtrate wurde neben diesem nur Benzoësäure gewonnen.

### Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalidmethylphenylketon.

Nachdem die Versuche zur Darstellung eines Hydrazons in alkoholischer Lösung zu keinem Resultate führten, wurde das Keton ohne Lösungsmittel mit Phenylhydrazin erhitzt. 2 g Substanz wurden mit 0.9 g Phenylhydrazin 2 Stunden am Wasserbade erwärmt, wobei unter Ausscheidung von Wassertropfchen eine zähflüssige Masse entstand. Dieselbe erstarrte beim Erkalten zu einem festen Kuchen, der in der Kälte mit Eisessig verrieben wurde. Die hiebei ungelöst gebliebenen gelben Krystalle wurden von der dunkelroth gefärbten Eisessiglösung abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden gelbliche, glitzernde Nadelchen erhalten, die bei 118—123° schmelzen. Auch aus der Eisessiglösung wurden beim Verdunsten über Kalk geringe Mengen dieses Körpers neben wenig unverändertem Ketone erhalten.

Bei der Analyse gaben:

- I. 0.1985 g Substanz 0.5637 g Kohlensäure und 0.0941 g Wasser.
- II. 0.2464 g Substanz 18.1 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 20° und 743 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>
	I	II	
C . . . . .	77.43	—	77.19
H . . . . .	5.26	—	5.26
N . . . . .	—	8.21	8.18

Es haben somit ein Molekül des Ketons und ein Molekül Phenylhydrazin unter Austritt von einem Moleküle Wasser miteinander reagirt. Der eben beschriebene Körper ist in Chloroform und Alkohol sehr leicht, in Benzol und Eisessig etwas weniger, in Äther schwer und in Wasser fast gar nicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, färbt er sich zunächst dunkelroth und löst sich rasch mit gelber Farbe, die nach

kurzem Stehen in eine grüne übergeht. Der Zusatz eines Tropfens einer Eisenchloridlösung bewirkt, dass sich die Lösung dunkler grün färbt. Beim Verdünnen mit wenig Wasser wird sie zunächst nicht entfärbt; erst beim Zusatze von viel Wasser verschwindet die Färbung, wobei sich bei hinreichender Concentration ein weisser Niederschlag ausscheidet. Ein Tropfen einer Kaliumbichromatlösung erzeugt in der concentrirt schwefelsauren Lösung der Substanz eine rothe Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in Grün übergeht. Kaliumnitrit verursacht keine Farbenreaction. Die alkoholische Lösung des Körpers zeigt mit den genannten Oxydationsmitteln keine Färbungen; concentrirte Salpetersäure färbt ihn roth. Fehling'sche Lösung wird von dieser Substanz nicht reducirt. In Alkalien ist sie selbst beim Kochen unlöslich. Durch concentrirte Salzsäure wird sie beim anhaltenden Kochen absolut nicht angegriffen.

Die in Benzol nach der Siedepunktmethode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung gab nachstehende Resultate.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet für $C_{22}H_{15}N_3O_2$
1.	10·260	0·1782	1·7369	0·155	299	342
2.	10·260	0·3155	3·0750	0·255	322	—

Ein anderes Reactionsproduct wird erhalten, wenn Phtalidmethylphenylketon und Phenylhydrazin in demselben relativen Mengenverhältnisse wie bei dem früheren Versuche im zugeschmolzenen Rohre 4—5 Stunden lang auf 170—190° erhitzt werden. Während das Gemenge beim Beginne der Reaction in der Hitze flüssig ist, erscheint es nach Ablauf dieser Zeit im Rohre erstarrt; die Abscheidung von Wasser konnte auch hier beobachtet werden. Die Schmelze wurde in der Kälte mit Eissig verrieben, abgesaugt, und die am Filter gebliebenen Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die so gewonnenen schwefelgelben Kryställchen bildeten

meist rosettenförmig angeordnete, in Wasser unlösliche Nadeln, die in Alkohol schwerer löslich sind, als der oben beschriebene Körper. Ein constanter Schmelzpunkt konnte nicht erreicht werden, doch erfolgt die Verflüssigung zwischen 170 und 200°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0·1999 g Substanz gaben 0·5643 g Kohlensäure und 0·0935 g Wasser.
- II. 0·2038 g Substanz gaben 15·2 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 19° und 735 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>
	I	II	
C . . . . .	76·99	—	77·19
H . . . . .	5·19	—	5·26
N . . . . .	—	8·28	8·18

Der Körper ist somit dem zuerst beschriebenen isomer, und beide Verbindungen besitzen die Zusammensetzung des zu erwartenden Hydrazons. Dieses höher schmelzende Isomere ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Nitrobenzol leicht, in Benzol schwer löslich.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich je nach der Concentration röthlich bis dunkelroth. Der Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung bewirkt eine dunkelblaue Färbung der Lösung (wie Berliner Blau), bei grösserer Concentration die Ausscheidung eines dunkelblauen Niederschlages. Beim Verdünnen dieser schwefelsauren Lösung mit Wasser wird dieselbe vollständig entfärbt, während sich ein rother amorpher Niederschlag ausscheidet. Wurde nicht allzuviel Wasser hinzugefügt, so lässt sich durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure die ursprüngliche blaue Färbung wieder hervorrufen. Der durch Verdünnung entstandene rothe Niederschlag löst sich leicht in Alkohol mit gelblicher, bei Gegenwart von Säure mit rother Farbe.

Wenn man zur Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure einen Tropfen Kaliumbichromatlösung hinzufügt,

so entsteht zunächst eine violette Färbung, die beim weiteren Zusatze von Kaliumbichromat in dunkelblau, roth und endlich in gelbbraun übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Lösung zunächst grün; bei weiterer Verdünnung wird sie unter Ausscheidung eines rothen Niederschlages entfärbt.

Ein Krystallsplitter von Natriumnitrit bringt in einer concentrirt schwefelsauren Lösung, die eine grössere Menge der Verbindung enthält, eine gelbbraune Färbung hervor. Versetzt man mit mehr Natriumnitrit, oder lässt man längere Zeit stehen, so färbt sich die Flüssigkeit nacheinander braun, violett und endlich dunkelroth. Diese letzte, rothe Färbung wird durch weiteren Zusatz von Nitrit nicht mehr verändert und ist wesentlich dunkler, als die der ursprünglich verwendeten schwefelsauren Lösung. Nimmt man zu dieser Reaction eine verdünntere Lösung, so beobachtet man zunächst eine schöne hellgrüne Färbung, die aber bei weiterem Nitritzusatze endlich wieder in dasselbe Roth übergeht, welches auch bei der concentrirten Lösung als Endreaction beobachtet wurde. Verdünnt man die so erhaltene rothe Lösung mit Wasser, so wird sie zuerst grün; beim weiteren Zusatze von Wasser scheidet sich ein blauer, flockiger Niederschlag ab.

Alle diese Reactionen sind in hohem Grade empfindlich, und die Erscheinungen von der Concentration und der Menge des Reagens insoferne abhängig, als es unter wechselnden Bedingungen leicht vorkommt, dass eine oder die andere der successive auftretenden Färbungen nicht zur Beobachtung gelangt.

Ähnliche Farbenreactionen, wie die concentrirt schwefelsaure Lösung, zeigt auch die verdünnt alkoholische Lösung dieser Substanz bei Gegenwart von Schwefelsäure. Die ursprünglich gelbgrün gefärbte, alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung intensiv roth gefärbt. Zusatz von Kaliumbichromat färbt vorübergehend blau, welches sofort in Roth übergeht. Jeder weitere Tropfen der hinzugefügt wird, bewirkt nacheinander diese beiden Färbungen. Bei Abwesenheit von Schwefelsäure gehen diese Reactionen nicht vor sich.

Concentrirte Salpetersäure färbt den Körper sofort blau.

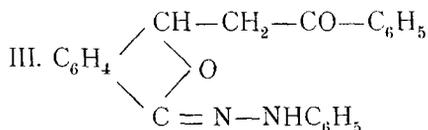
Fehling'sche Lösung wird auch bei anhaltendem Kochen durch diese Verbindung nicht reducirt. Dieselbe löst sich nur langsam beim Schütteln in kalter, leicht in heisser Natriumcarbonatlösung zu einer wie Seifenlösung schäumenden Lösung. Säuert man diese Lösung an, so fällt ein amorpher Niederschlag heraus, der sich durch den Schmelzpunkt und die Farbenreactionen als unveränderte Substanz erweist. Bei Anwendung genügend concentrirter Sodalösung im Überschusse beobachtet man beim Erkalten, wohl in Folge von Aussalzung, die Ausscheidung schöner durchsichtiger Nadeln; diese lösen sich auf Zusatz von Wasser sehr leicht auf und sind wohl als Natriumsalz zu betrachten. Noch leichter löst sich die Substanz in Kalilauge und Ammoniak. Das Ammoniaksalz zersetzt sich aber beim Eindampfen seiner Lösung, ja sogar schon beim Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks über Schwefelsäure, wobei der unveränderte Körper wieder herausfällt. Von Wichtigkeit ist die Thatsache, dass sich die Substanz beim Schütteln mit einer mit Kohlendioxyd gesättigten Natriumbicarbonatlösung allmählich zu einer schäumenden Flüssigkeit auflöst; die filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure sofort einen Niederschlag ab.

Die in Benzol ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode gaben nachstehende Zahlen:

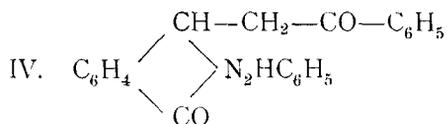
	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_2$
1.	11·45	0·1769	1·5449	0·090	438	342
2.	11·45	0·3296	2·8786	0·155	495	
3.	12·90	0·1530	1·1861	0·067	472	
4.	12·90	0·3659	2·8364	0·146	518	

Endlich wurde auch versucht, das eine Isomere in das andere umzulagern. Zu diesem Behufe wurde die bei 118—123°

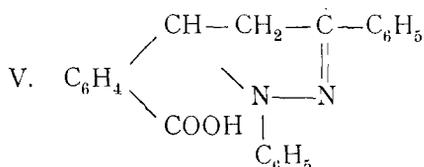




für einen der beiden Körper möglich. Oder es wären analoge Formeln in Erwägung zu ziehen, wie sie von R. Meyer und Saul<sup>1</sup> für die aus Fluoran und Diphenylphtalid mit Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen vorgeschlagen worden sind, und zwar



wobei unentschieden bleiben würde, ob ein fünf- oder ein sechsgliedriger Ring entsteht. Ausserdem aber erscheint es in hohem Grade wahrscheinlich, dass einmal gebildetes Hydrazon unter Aufspaltung des Lactonringes ein Pyrazolinderivat liefert, so dass auch die, nachstehender Formel



entsprechende, Constitution zu discutiren sein wird.

Es sollen nun diese Möglichkeiten in Bezug auf das bei niederer Temperatur gebildete Isomere erwogen werden. Dasselbe ist gewiss kein normales Hydrazon, denn in diesem Falle müsste es sich, da die Lactongruppe erhalten wäre, in Laugen wie alle Lactone leicht lösen. Die Substanz ist aber auch gegen concentrirte Laugen selbst bei anhaltendem Kochen vollständig resistent; diese Beständigkeit gegen Laugen spricht aber, ebenso wie jene gegen Säuren, auch gegen die Auffassung, dass die Substanz ein Hydrazid sein könnte; auch reducirt sie Fehling'sche Lösung nicht, was bei den Hydraziden geschieht. Dass die Substanz in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln Farbenreactionen gibt, kann dem gegenüber

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXVII, 1271.

nicht als Argument für eine Hydrazidformel geltend gemacht werden, und zwar umso weniger, als dieselben mit der Bülow'schen Reaction in Bezug auf die Färbungen nicht übereinstimmen.

Übrigens ist diese Reaction unverlässlich und nicht geeignet, sicheren Aufschluss zu geben, da sie auch bei Hydrazonen beobachtet wurde und es anderseits Hydrazide gibt, welche sie nicht zeigen. So haben Miller und Rohde<sup>1</sup> gefunden, dass das Hydrazon des Phenylacetons die Bülow'sche Reaction gibt. Ferner haben Neufville und Pechmann<sup>2</sup> für gewisse Phenylhydrazone, Phenyllosazone, Methylhydrazone und Methylosazone dasselbe nachgewiesen. Endlich beschreiben Thiele und Pickard<sup>3</sup> zwei isomere Hydrazone, welche beide die Bülow'sche Reaction geben.

Anderseits hat aber Widmann<sup>4</sup> gezeigt, dass bei gewissen Hydraziden ( $\alpha$ -Isobutyryl-,  $\alpha$ -Cuminoyl- und  $\alpha$ -Phenylglycinyphenylhydrazid) die genannte Reaction nicht auftritt. Nach Pechmann und Runge<sup>5</sup> ist sie geeignet, Hydrazide und Hydrazone der Phenyl- und Paratolyreihe von einander zu unterscheiden.

Durch diese Erwägungen müssen für die in Rede stehende Substanz die Formeln I, II und III als ausgeschlossen betrachtet werden. Auch die Formel V kommt nicht in Betracht, da sie eine freie Carboxylgruppe enthält und dem Körper die für Pyrazolinderivate charakteristischen Reactionen fehlen. Hiernach muss man die Formel IV als der Structur der Substanz entsprechend betrachten.

Die höher schmelzende Substanz, die bei höherer Temperatur entsteht und aus der isomeren durch Umlagerung beim Erhitzen ebenfalls gebildet wird, ist gewiss kein Hydrazid, obwohl sie in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln die Bülow'sche Reaction gibt, denn auch sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Sie dürfte auch kein Hydrazon sein,

---

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXIII, 1074.

<sup>2</sup> Ebenda, XXVI, 1045.

<sup>3</sup> Ebenda, XXXI, 1250.

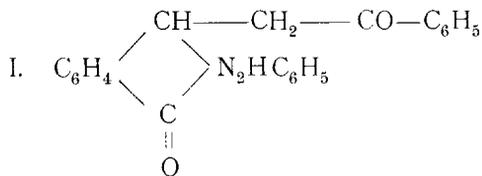
<sup>4</sup> Ebenda, XXVII, 2964.

<sup>5</sup> Ebenda, XXVII, 1697.

weil sie die Pyrazolinreaction gibt und auch ihre Reaction in concentrirter Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln übereinstimmt mit jener, welche das 1, 3, 5-Triphenylpyrazolin Knorr's<sup>1</sup> bei gleicher Behandlung zeigt. Es würde sich dieses Pyrazolin in seiner Structur nur dadurch von einer Substanz, der die Formel V zukäme, unterscheiden, dass die in Stellung 5 stehende Phenylgruppe in der *o*-Stellung carboxylirt wäre. Es wäre demnach zunächst die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob die Substanz wirklich eine Carboxylgruppe enthält. Es lässt sich nicht leugnen, dass die Lösung der Substanz in Sodalösung, wenn sie auch schon in der Kälte durch längeres Schütteln bewirkt wird, nichts von der Lebhaftigkeit zeigt, welche Säuren hiebei eigenthümlich ist, doch spricht andererseits die Löslichkeit in Bicarbonat für die Säurenatur der Substanz. In Kalilauge löst sie sich schon in der Kälte sehr leicht und schneller als alle untersuchten Körper, in welchen noch die Lactongruppe enthalten ist.<sup>2</sup>

Für die Annahme einer Carboxylgruppe scheint der ebenfalls bereits erwähnte Umstand zu sprechen, dass bei der Bestimmung des Moleculargewichtes nach der Siedepunktmethode in Benzol zu hohe und mit der Concentration wachsende Werthe gefunden wurden (berechnet 342, gefunden 438, 495 und 472, 518).

Nimmt man für die beiden Substanzen die nach obigen Entwicklungen sich als wahrscheinlich ergebenden Formeln



<sup>1</sup> Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. XXI, 1200.

<sup>2</sup> Ich dachte, dass man vielleicht durch Titration der Substanz mit  $\frac{1}{10}$ -normal Kalilauge Aufschlüsse über dieselbe erhalten könnte. Dieselbe wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen.  $0.1278\text{ g}$  verbrauchten  $3.8\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -normal Kalilauge, woraus sich das Moleculargewicht 337 (statt berechnet 342) ergibt. Dieses Verhalten gegen Kalilauge beweist aber gar nichts für die Annahme einer Carboxylgruppe, da, wie ich mich überzeugt habe, sich auch Lactone, wie Phtalid, Pseudomekonin, Phtalidmethylphenylketon in gleicher Weise sehr gut titriren lassen.



Hemmelmayr<sup>1</sup> hatte seinerzeit durch Erhitzen des Mekoninmethylphenylketons mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 130° ein Product erhalten, in welchem auf ein Molekül des Ketons zwei Moleküle Phenylhydrazin eingewirkt hatten: ich habe nun analoge Versuche mit dem Phtalidmethylphenylketon gemacht.

3 g Keton (1 Molekül) und 3 g Phenylhydrazin (2 Moleküle) wurden 2 Stunden am Wasserbade erhitzt und dann in kaltem Eisessig gelöst; die ungelöst bleibenden Krystalle erwiesen sich nur als die oben beschriebene, bei 118—123° schmelzende Verbindung.

Dieselben Mengen wurden im geschlossenen Rohre  $4\frac{1}{2}$  Stunden auf 170—190° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war das Reactionsgemenge in der Hitze noch immer flüssig, während sich viel Wasser ausgeschieden hatte. Beim Öffnen des Rohres wurde Druck im Innern derselben beobachtet. Die erkaltete Schmelze wurde wie gewöhnlich mit Eisessig verrieben und löste sich unschwer vollständig; jedoch schon nach einigen Minuten begannen gelbe Krystalle auszufallen und nach einigen Stunden war die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt wurde, wobei eine dunkle Schmiere in Lösung gebracht und die Krystalle fast vollständig entfärbt wurden. Diese, kleine Nadelchen, sind in Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther unlöslich, in heissem Amylalkohol, Essigäther und Eisessig leicht löslich. Da die Substanz aus den letzteren Lösungsmitteln nur schmierig herausfiel, konnte sie nicht durch Umkrystallisiren, sondern nur durch Extrahiren gereinigt werden. Ihr Schmelzpunkt ist unscharf. Bei 157° beginnt sie zu sintern, bei 163° sich zu verflüssigen, bei 175° ist sie klar geschmolzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0·2043 g Substanz gaben 0·5806 g Kohlensäure und 0·1002 g Wasser.
- II. 0·2211 g Substanz gaben 25·2 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 14° und 746 *mm*.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XIII, 667.



Hiemit im Einklange würde ihre Beständigkeit gegen concentrirte Laugen, selbst bei Kochhitze, stehen, der Mangel der Pyrazolinreaction, auf welche, da der Körper in Alkohol unlöslich ist, in amyalkoholischer Lösung geprüft wurde, ferner die Thatsache, dass die Verbindung in amyalkoholischer Lösung mit Fehling'scher Lösung gekocht, selbst bei stundenlangem Kochen keine Reduction zeigte.

Weitere Versuche zur Stütze der discutirten Formeln sind in Aussicht genommen.

---