

Ihr schwer lösliches Pikrat, welches bei 196° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt, ergab folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₈	Gefunden
N 13.46	13.69 pCt.

Das Chlorplatinat fällt in orangegelben Nadeln aus und zersetzt sich bei 192—193° unter Schaumbildung:

Ber. für (C ₁₂ H ₁₃ NO.HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt 24.77	24.95 pCt.

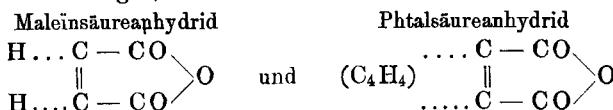
Das Bichromat krystallisiert in orangerothen Nadeln; das Ferrocyanat ist ein strohgelbes krystallinisches Pulver.

524. S. Gabriel und Georg Cohn: Zur Kenntniss des Diphenylmaleinsäureanhydrides.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLII.)

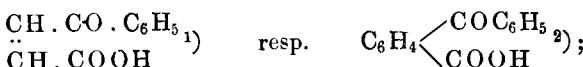
[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.]

Die Beziehungen, welche den Formeln nach

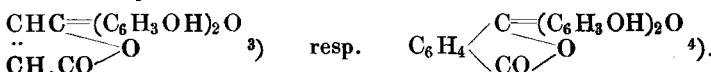


zu einander aufweisen, sollten sich auch durch ähnliches Verhalten beider Anhydride unter gleichen Bedingungen kundgeben.

Beobachtungen, welche diese Voraussetzung bestätigen, liegen bereits vor: aus beiden Säureanhydriden entstehen unter Anlagerung von aromatischen Kohlenwasserstoffen Ketonsäuren, z. B.



beide Säureanhydride liefern mit Resorcin Fluoresceine



Wir haben zu unseren vergleichenden Versuchen zwar noch nicht das Maleinsäureanhydrid selbst, sondern zunächst sein Diphenyl-

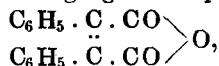
¹⁾ Friedel und Crafts, Compt. rds. 86, 1368.

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte XV, 885.

³⁾ Lunge und Burckhardt, diese Berichte XVII, 1598; Burckhardt ebendaselbst 2684.

⁴⁾ A. v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 183, 1.

derivat, das ziemlich leicht zugängliche Diphenylmaleinsäureanhydrid,

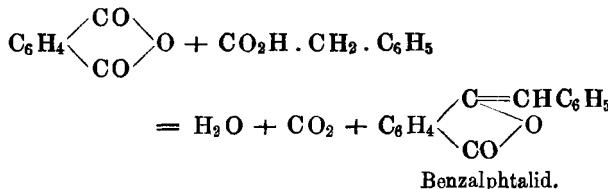


herangezogen, gedenken aber, da die Ergebnisse durchaus den Erwartungen entsprochen haben, demnächst das Maleinsäureanhydrid und seine Alkylderivate nach der von uns eingeschlagenen Richtung zu prüfen.

Ein gehender ist bis jetzt nur untersucht worden die

Einwirkung des Diphenylmaleinsäureanhydrids auf Phenylessigsäure.

Wenn man Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure unter Zusatz von Natriumacetat erhitzt, so vollzieht sich bekanntlich die Reaction¹⁾:



Wir haben die entsprechende Reaction mit Diphenylmaleinsäureanhydrid ausgeführt.

Die Darstellung der letzteren geschah im Wesentlichen nach C. L. Reimer's²⁾ Vorschrift; auch wir erhielten, wie Anschütz und Bendix³⁾, nie mehr als 30 pCt. des angewandten Benzylcyanids an Diphenylmaleinsäureanhydrid.

25 g Anhydrid werden mit 20 g Phenylessigsäure und 0.5 g geschmolzenem Natriumacetat in einem kurzhalsigen Rundkolben zusammen engeschmolzen; durch den doppelt durchbohrten Kork ist ein Thermometer und ein dicht über dem Propfen horizontal und dann abwärts gebogenes Glasrohr gesteckt. Sobald die Schmelze 165° erreicht hat, beginnen Kohlensäure und Wasser zu entweichen; bei 190° wird die Reaction sehr lebhaft; man steigert die Temperatur, wenn die Gasentwicklung nachzulassen beginnt, bis gegen 220—225°. Nachdem man im Ganzen etwa 2 Stunden lang erhitzt hat, ist die Operation beendet. Die Schmelze erscheint, wenn reines Material angewandt worden war, hellgelb; sie wird noch heiß in eine Schale gegossen, nach dem Erstarren fein pulverisiert, durch Auswaschen mit Alkohol von Verunreinigungen befreit und aus kochendem Eisessig umkristallisiert, wobei man gelbliche Nadeln erhält. Sie schmelzen bei

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1017; Gabriel XVIII, 3470

²⁾ Diese Berichte XIV, 1797.

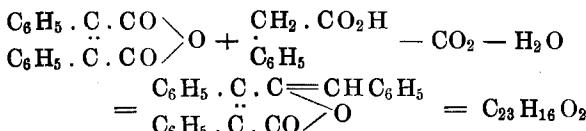
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 63.

175 — 176°, lösen sich schwer selbst in siedendem Alkohol, leicht in heissem Eisessig oder Aceton, sehr leicht in Chloroform und in (etwa 6 Theilen) siedendem Benzol.

Die Substanz hat der Analyse zufolge die Formel $C_{23}H_{16}O_2$

Ber. für $C_{23}H_{16}O_2$		Gefunden
C	85.03	85.21 pCt.
H	4.97	5.18 »,

ist also analog dem Benzalphtalid nach folgender Gleichung entstanden:



und möge demnach Benzaldiphenylmaleid genannt werden. Die Ausbeute beträgt 75 — 80, zuweilen 85 pCt. der berechneten.

Nicht bloss in seiner Bildungsweise, sondern auch im Verhalten ist der neue Körper ein Seitenstück zum Benzalphtalid. Dies ergibt sich aus den Umwandlungen¹⁾, welche er unter dem Einflusse verschiedener Agentien wie Brom, Kalihydrat, Ammoniak, Jodwasserstoffsäure, Salpetrigsäure erleidet, und welche demnächst ausführlich in diesen Berichten mitgetheilt werden sollen.

Aehnlich dem Phtalsäureanhydrid zeigt das Diphenylmaleinsäureanhydrid ferner die Fähigkeit, sich mit Phenol, Resorcin, Dimethylmetamidophenol zu färbenden Verbindungen zu condensiren, und liefert es mit Chinaldin einen dem Chinophtalon ähnlichen Farbstoff. Diese und ähnliche Körper sollen demnächst genauer untersucht werden.

Als Analogen des Benzalphtalids, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ C \equiv CH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ CO \end{array}$, lässt sich das Chinophtalon²⁾, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ C \equiv CH \cdot C_6H_6N \\ \diagdown \\ CO \end{array}$, auffassen, welches

aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin durch Wasseraustritt hervorgeht; so nimmt es z. B. als ungesättigte Verbindung ähnlich dem Benzalphtalid 1 Molekül Brom unter Bildung eines gut krystallisirenden Dibromürs auf. Wir erwarten demnach, bei dem Chinophtalon den mannigfaltigen Umsetzungen zu begegnen, welche an dem Benzalphtalid beobachtet worden sind.

¹⁾ Ueber das Verhalten des Benzalphtalids vergl. diese Berichte XI, 1017, 1682; XVII, 2527; XVIII, 1251, 2433, 3470; XIX, 830; XX, 2863.

²⁾ Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 513a; vgl. Traub, ebenda 297a.