

eine beträchtliche Menge einer orangegelben Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu gelben Nadeln erstarrt. Allem Anschein nach liegt hier das von uns gesuchte Monobromindon vor. Diese Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, selbst in Ligroin löslich. Aus verdünnter Essigsäure lässt sie sich leicht umkrystallisiren und bildet kanariengelbe Nadeln vom Schmp. $64-65^{\circ}$. Der Umstand, dass diese Substanz das sonderbare Verhalten zeigte, sich schon im Exsiccator plötzlich freiwillig zu zersetzen, hat uns bisher an der Ausführung ihrer Analyse verhindert, die wir baldigst nachzuliefern hoffen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

392. Th. Lanser: Ueber eine neue Darstellungsweise der Triphenyltrimesinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Durch die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Tribenzoylenbenzol¹⁾ erhielten Gabriel und Michael eine Säure von der Zusammensetzung $C_{27}H_{18}O_6$, welcher sie in Folge der ihr zugeschriebenen Constitution $C_6H_5(C_6H_4 \cdot COOH)_3$ den Namen Phenenytribenzoësäure gaben. Nach dieser Darstellungsweise ist die Säure recht schwer zugänglich. Ich habe ein sehr einfaches Verfahren zu ihrer Darstellung von der Phenylpropiolsäure aus gefunden.

Phenylpropiolsäure wird zu dem Zweck in überschüssigem Phosphoroxchlorid gelöst und auf dem Wasserbade auf ca. 90° erwärmt, wobei eine lebhafte Salzsäureentwicklung auftritt. Bald scheidet sich eine beträchtliche Menge von Krystallen ab. Sobald die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, was nach 15–20 Minuten der Fall ist, filtrirt man die Krystalle ab, streicht sie zur Entfernung des Phosphoroxchlorids auf Thon und wäscht dann mit Wasser aus. Man erhält so etwa 90 pCt. der angewandten Phenylpropiolsäure an der neuen Verbindung.

Die entstandene Substanz ist in kaltem, wässrigem Alkali unlöslich, löst sich aber in kaltem, alkoholischem Kali und nachfolgendem Wasserzusatz in Form eines Kaliumsalzes auf. Sie ist auch unlöslich

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte 11, 1008.

in Alkohol, Aether, Eisessig und schwer löslich in Benzol. Aus Nitrobenzol-Alkohol umkrystallisirt, erhält man sie in farblosen Nadelchen vom Schmp. 256°.

0.2022 g Sbst.: 0.5755 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

0.2058 g Sbst.: 0.5849 g CO₂, 0.0774 g H₂O.

C₂₇H₁₆O₅. Ber. C 77.14, H 3.81.

Gef. » 77.62, 77.51, » 3.94, 4.18

Erwärmt man diese Verbindung mit verdünnter, wässriger Kalilauge, so geht sie in Lösung. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt eine Säure aus, welche alle Eigenschaften der oben erwähnten Phenyltribenzoesäure besitzt. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton; schwer löslich in Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 257—259° (nach Gabriel und Michael bei 259—261°). Zur Analyse wurde sie aus heissem Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisirt.

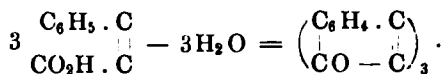
0.1979 g Sbst.: 0.5351 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₂₇H₁₆O₆. Ber. C 73.97, H 4.11.

Gef. » 73.74, » 4.30.

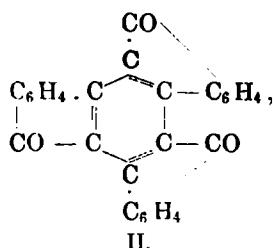
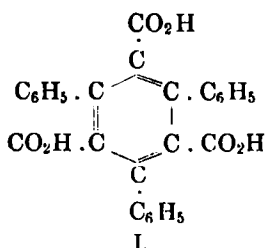
Die Reaction des Phosphoroxychlorids gegen Phenylpropioisäure beruht hier also darauf, dass durch Wasserentziehung zuerst ein partielles Anhydrid einer Säure entsteht, welches beim Lösen in Alkali das verlorene Wasser wieder aufnimmt und in eine Säure von der Zusammensetzung des Ausgangsproducts, der Phenylpropioisäure, übergeht; nur dass die so entstehende Säure nicht mehr Phenylpropioisäure, sondern ein Polymeres derselben ist.

Die von Gabriel und Michael ihrer Phenyltribenzoesäure zugeschriebene Constitution liesse sich nun zwar auch mit meiner Darstellungsmethode in Einklang bringen, falls der Vorgang beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid so wäre, dass zuerst aus der Phenylpropioisäure Tribenzoylenbenzol entstände:



Dies ist aber keineswegs der Fall, denn dieser so widerstandsfähige Körper, welcher weder von Phosphoroxychlorid, noch von warmer Kalilösung angegriffen wird, müsste sonst als intermediäres Product bei meiner Reaction auftreten. Dagegen lässt sich für die »Phenyltribenzoesäure« noch an eine andere Formel denken, welche gleich gut ihrer Bildungsweise aus Tribenzoylenbenzol wie aus Phenylpropioisäure entspricht und auch mit ihren sonstigen Eigenschaften, namentlich der Abspaltung von Triphenylbenzol bei der Destillation

über Kalk, im Einklang ist. Dies ist die Formel einer »Triphenyltrimesinsäure«,

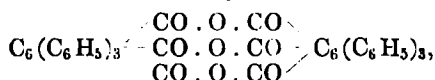


deren Bildung aus 3 Mol. Phenylpropionsäure durch die punktierten Striche in I und aus Tribenzoylenbenzol in derselben Weise in II ersichtlich wird.

Diese Constitutionsformel scheint mir daher vor der bisherigen von Gabriel und Michael den Vorzug zu verdienen; ich schlage deshalb für die Säure den Namen Triphenyltrimesinsäure vor.

Die bei der Darstellung der Triphenyltrimesinsäure entstandene Verbindung ist offenbar ein Anhydrid der Säure. Den Analysenzahlen nach wären aber nur zwei Carboxylgruppen anhydriert, während die dritte noch als solche vorhanden sein müsste. Dies stimmt allerdings nicht besonders mit der Unlöslichkeit der Verbindung in kaltem, wässrigem Alkali überein. Die Aufklärung ihrer Constitution muss daher vorbehalten bleiben.

Ein Anhydrid der Triphenyltrimesinsäure,



erhält man leicht, wenn man die Säure auf 200° erhitzt. Aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, stellt es farblose Nadeln vom Schmp. 257–259° dar. Es ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin.

0.1840 g Sbst.: 0.5308 g CO₂, 0.0610 g H₂O.

0.1757 g Sbst.: 0.5067 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₅₄H₃₀O₉. Ber. C 78.83, H 3.64.

Gef. » 78.68, 78.65, » 3.69, 3.95.

Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge geht dies Anhydrid wieder in die Triphenyltrimesinsäure über. Dasselbe Anhydrid entsteht, wenn man die Säure mit Phosphoroxychlorid behandelt. Hierbei geht die anfangs unlösliche Säure in Lösung; bei Zusatz von Wasser fällt das Anhydrid aus.

Mit dem erst erwähnten Anhydrid ist das vorstehende trotz der gleichen Schmelzpunkte wegen der abweichenden Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse nicht identisch.

Triphenyltrimesinsäuretrimethylester, $C_6(C_6H_5)_3(COOCH_3)_3$, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten, krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in farblosen Blättchen. Schmp. 121° .

0.2024 g Subst.: 0.5567 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

$C_{30}H_{24}O_6$. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.91, » 5.13.

Triphenyltrimesinsäuretriäthylester, $C_6(C_6H_5)_3(COOC_2H_5)_3$, farblose Nadelchen vom Schmp. $129-130^{\circ}$.

0.1934 g Subst.: 0.5372 g CO_2 , 0.1009 g H_2O .

$C_{33}H_{30}O_6$. Ber. C 75.86, H 5.74.

Gef. » 75.75, » 5.70.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

393. Hugo Voswinckel: Ueber Derivate des Triasans.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Theoretisches.

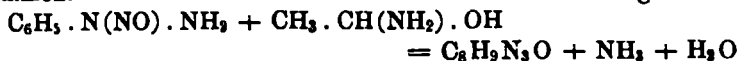
Während wohl von allen Homologen und Substitutionsproducten des Phenylhydrazins, welche noch die Amidgruppe enthalten, Condensationsproducte mit Aldehyden, Ketonen etc. erhalten worden sind, sind derartige Producte vom Nitrosophenylhydrazin, $C_6H_5.N(NO).NH_2$, bisher nicht bekannt geworden.

Der Grund hierfür ist einerseits in der leichten Zersetzlichkeit des Nitrosophenylhydrazins und andererseits in der Neigung desselben, unter Wasserabspaltung in Diazobenzolimid, $C_6H_5.N:N:N$, überzugehen, zu suchen.

In der That habe auch ich bei der Einwirkung der freien Aldehyde und Ketone auf Phenylnitrosohydrazin trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen immer nur die Bildung von Diazobenzolimid beobachten können.

Lässt man nun aber statt des freien Aldehyds Aldehydammoniak einwirken, so gelingt es, wie in Nachfolgendem gezeigt werden wird, wenigstens in einem Falle, nämlich bei der Anwendung von Acetaldehydammoniak, ein greifbares Condensationsproduct zu erhalten.

Dieses Condensationsproduct, welches, wie die Analyse zeigt, durch Zusammentritt eines Moleküls Phenylnitrosohydrazin und eines Moleküls Aldehydammoniak unter Austritt von einem Molekül Ammoniak und einem Molekül Wasser nach der Gleichung:



entstanden ist, könnte man nun zunächst geneigt sein als ein Hydrazon von der Formel $C_6H_5.N(NO).N:CH.CH_3$ zu betrachten.