

hierbei eine grössere Menge der freien Säure zurückgebildet, welche von dem Ester durch Sodalösung getrennt wurde.

Amid. Gut gereinigtes Säurechlorid wird in Chloroformlösung mit Ammoniakgas behandelt. Durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser erhält man das Amid oft schon analysenrein. Aus stark verdünnter alkoholischer Lösung lässt es sich umkristallisiren. Schmp. 30 $^{\circ}$ – 305 $^{\circ}$. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

0.1958 g Sbst.: 22.0 ccm N (27 $^{\circ}$, 761 mm).

C₁₂H₁₂N₂O₂. Ber. N 13.00. Gef. N 12.80.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

295. Arthur Michael:
Zur Constitution des Tribenzoylebenzols.

(Eingegangen am 11. Mai 1906.)

Die Constitution dieses zuerst von Gabriel und mir¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phtalylessigsäure gewonnenen, neutralen Ketoderivats wurde damals dadurch festgestellt, dass es in der Kalischmelze in die dreibasische »Phenyltribenzoësäure« übergeführt wurde, aus der durch Abspaltung der Carboxylgruppen Triphenylbenzol erhalten wurde.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf 1-Ketohydrinden erhielt Hausmann²⁾ das analog constituirte Tribenzoylebenzol und wies auf die Aehnlichkeit dieses Kohlenwasserstoffs mit dem vorher von Liebermann und Bergami³⁾ durch Reduction des Truxons dargestellten Truxens hin. Im folgenden Jahre⁴⁾ bestätigten die genannten Forscher diesen Schluss, sowie auch die Vermuthung Hausmann's, dass die Oxydation des Truxens zur Bildung des Tribenzoylebenzols führt, und erklärten den Uebergang der dimolekularen α -Truxillsäure in Truxen, d. h. in ein Benzolderivat, durch Aenderung des Polymerisationsexponenten bei der Operation von 2:3. Truxen wurde dann von Kipping⁵⁾ durch Dehydratou der Phenylpropionsäure erhalten. Später sind eine Reihe von Untersuchungen im Laboratorium von Liebermann ausgeführt worden, wodurch die frühere Ansicht von Liebermann und Bergami, es handle sich um Vierring- und nicht um Sechsring-Derivate, scheinbar eine experimentelle Unterlage gefunden

¹⁾ Diese Berichte 10, 1557 [1877]; 11, 1007 [1878].

²⁾ Ibid. 22, 2022 [1889]. ³⁾ Ibid. 22, 786 [1889].

⁴⁾ Ibid. 23, 317 [1890].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. 65, 269 [1894].

hat. Zunächst erhielt Langer¹⁾ durch Behandlung von Phenylpropionsäure mit Phosphoroxychlorid eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{27}H_{16}O_5$, welche durch Erwärmen mit Kalilauge in die »Phenyltribenzoësäure« übergeführt werden sollte und beim Erhitzen leicht in ein Anhydrid von der Constitution $C_{54}H_{30}O_9$ überging. Darauf zeigte Manthey²⁾, dass die nach dem Verfahren von Langer dargestellte Säure, sowie deren Methyl- und Aethyl-Ester dem Molekulargewicht nach einer zweifach polymerisierten Phenylpropionsäure resp. deren Estern entsprach. Es ist dieser Schluss durch die Untersuchung von Langer und Halvorsen³⁾ weiter bestätigt worden, indem nachgewiesen wurde, dass die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Phenylpropionsäure eigentlich zum Anhydrid von der Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_3$ führt, welches das Derivat einer zweibasischen Säure ist, deren Carboxylgruppen in Orthostellung zu einander stehen. Damit wurde scheinbar die Frage nach der Constitution des Truxens und der verwandten Körper gelöst; indessen stützte sich die Beweisführung völlig auf die Annahme, dass die Langer'sche »Diphenyltetradicarbonsäure« wirklich mit der »Phenyltribenzoësäure« identisch wäre. Ein experimenteller Vergleich der Säuren wurde nicht ausgeführt und ihre Identität wurde aus der vermeintlichen Uebereinstimmung in ihren physikalischen Eigenschaften geschlossen. Man hätte indessen aus Verschiedenheiten in ihrem chemischen Verhalten, z. B. dem Verhalten der Säuren und ihrer Calciumsalze beim Erhitzen, einen solchen Schluss als unzureichend begründet bezeichnen können. Es geht nun zwar aus den unten mitgetheilten Versuchen hervor, dass hier zwei durchaus verschiedene Säuren vorliegen, indessen handelt es sich um eine eigentlich schon seit längerer Zeit gelöste Frage. Im Jahre 1898 untersuchten Bucher und ich⁴⁾ die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropionsäure und erhielten dasselbe Anhydrid $C_{18}H_{10}O_3$, welches später Langer durch Anwendung eines anderen wasserentziehenden Mittels wieder entdeckte. Diese merkwürdige Reaction wurde eingehend untersucht; es wurden nicht nur die meisten Versuche, die später von Manthey und Halvorsen ausgeführt wurden, beschrieben, sondern wir gingen weiter und stellten die Constitution des Anhydrids auf eine sichere, experimentelle Grundlage. Es handelt sich nicht um ein Tetren-, sondern um ein Naphtalin-Derivat von der Constitution des 1-Phenyl-2.3-naphtalindicarbonsäureanhydrids. Ein experimenteller Vergleich der auf verschiedene Weise dargestellten.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2478 [1899]. ²⁾ Ibid. 33, 3083 [1900].

³⁾ Ibid. 35, 1407 [1902].

⁴⁾ Amer. chem. Journ. 20, 93.

Anhydride zeigte sie als in jeder Beziehung identisch mit einander. Damit ist also die alte Constitution des Tribenzoylebenzols wieder zu ihrem Rechte gekommen; auch das Truxen (Tribenzoylebenzol) und verwandte Verbindungen sind nicht Tetren-, sondern Benzol-Derivate¹).

Experimenteller Theil.

Darstellung des Tribenzoylebenzols.

Die Bereitung dieser Verbindung aus Phtalylessigsäure²) ist mit grossem Verlust verbunden, denn die Säure wird zum grössten Theil in einen amorphen Körper verwandelt. Das gelbe Keton ist auch auf verschiedene Weise aus 1.3 Diketohydrinden³) dargestellt worden; vortheilhafter ist es indessen, in analoger Weise wie Landau⁴) beim Tridihydrobenzoylebenzol zu verfahren und von dem leicht zugänglichen Natrium-1.3-Diketohydrindencarbonsäureester auszugehen:

5 g des gelben Natriumderivats und 25 g Salzsäure (1.18) werden im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden zunächst auf 100° erhitzt, das Rohr gut abgekühlt, dann geöffnet, nach Ablassen des Kohlendioxyds wieder zugeschmolzen und sechs Stunden auf 150—155° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wird abfiltrirt, ausgewaschen und der Niederschlag mit einem Ueberschuss von Natron extrahirt. Der ungelöst gebliebene, mit Wasser gut ausgewaschene Anteil wird getrocknet, aus heissem Nitrobenzol krystallisiert und dann mit Benzol ausgekocht. Durch Fällung des alkalischen Auszugs und Erhitzen des Niederschlags mit Salzsäure kann man eine weitere Menge des Productes gewinnen. Bei gut geleiteter Operation ist der Körper rein gelb und man erhält 1—1.2 g Ausbeute⁵).

Auch die Ueberführung des Ketoderivates in die »Phenyltribenzoësäure« ist mit bedeutender Harzbildung verbunden, und es

¹) Es wäre wünschenswerth, das Truxenchinon der Kalischmelze zu unterwerfen und die entstehende Säure mit der »Phenyltribenzoësäure« zu vergleichen, denn die Identität der Substanz mit dem Tribenzoylebenzol ist kaum mit genügender Sicherheit festgestellt. Auch die Frage nach den Constitutionen der Truxillsäuren scheint mir ein nicht sicher gelöstes Problem, denn in mehrfacher Beziehung, wie z. B. im glatten und leichten Zerfall gewisser Truxillsäure- in Zimmtsäure Derivate, entsprechen die Eigenschaften dieser Körper keineswegs der Liebermann'schen Auffassung derselben als Derivate des Cyclotetramethens.

²) Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 1557 [1877].

³) Wislicenus und Reitenstein, Ann. d. Chem. 277, 372 [1893]; Kostanecki und Laczkowski, diese Berichte 30, 2143 [1897]; Ephraim, ibid. 31, 2089 [1898]; W. Wislicenus, ibid. 31, 2935 [1898].

⁴) Diese Berichte 33, 2440 [1900].

⁵) Diese mässige Ausbeute führt zum Theil daher, dass das bei der Synthese erhaltene gelbe Natriumderivat nicht ein reines Product darstellt.

zeigte sich als vortheilhaft, die früher angegebene Vorschrift¹⁾ etwas abzuändern:

5 g Kali und 2 g Wasser werden im Silbertiegel zum Schmelzen gebracht und 0.5 g des gelben Ketons auf ein Mal hinzugefügt, wobei man die Schmelze gut umröhrt. Zunächst findet Aufschäumen statt, und beim weiteren Erhitzen schlägt die Farbe in helles, dann in dunkles Olive und plötzlich in Schwarz um, wobei die Theilchen sich allmählich zu einer weichen Masse zusammenballen. Diese wird nun aus der klaren Schmelze herausgenommen, mit Wasser behandelt, die Lösung schwach angesäuert und dann mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Durch Abfiltriren entfernt man etwas von der unangegriffenen Substanz, der ein dunkler, amorpher Körper beigemischt ist, welcher in Kali, nicht aber in Ammoniak löslich ist. Beim Versetzen des Filtrats mit überschüssiger Salzsäure fällt ein fester, bräunlicher Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, in Ammoniak gelöst und auf dem Wasserbade zur völligen Trockenheit gebracht wird. Man extrahiert den Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol und wiederholt mit dem zurückbleibenden, weisslichen Pulver die Behandlung mit Ammoniak u. s. w.

Sollte das Product nicht weiss sein, so wiederholt man am besten die Operation; meistens kann man es jedoch schon jetzt in Ammoniak auflösen, nöthigenfalls von einer geringen Menge unlöslicher Substanz abfiltriren und mit Mineralsäure fällen. Man erhält einen festen Niederschlag, welcher nach zweimaligem Umkristallisiren aus Weingeist die reine »Phenetyltribenzoësäure« darstellt.

Vergleich der »Phenetyltribenzoësäure« mit der Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure.

Die Identität des aus 1.3-Diketohydrinden, resp. dessen Derivaten dargestellten Tribenzoylebenzols mit dem aus Phtalylsäure gewonnenen Producte ist lediglich auf die Uebereinstimmung ihrer physikalischen Eigenschaften begründet. Es sei deshalb hervorgehoben, dass im Laufe dieser Versuche, das nach den verschiedenen Darstellungsweisen bereitete, gelbe Ketoderivat der Kalischmelze unterworfen und in allen Fällen die gleiche »Phenetyltribenzoësäure«²⁾ erhalten wurde.

Zur Darstellung des Anhydrids $C_{18}H_{10}O_3$ aus Phenylpropiolsäure löste Lancer³⁾ die Säure in Phosphoroxychlorid und erhielt das Gemisch 15—20 Minuten auf circa 90°. Nach dieser Vorschrift muss man einen sehr grossen Ueberschuss an Oxychlorid anwenden. Dies ist aber unnöthig, da die Säure viel löslicher im heissen als im kalten Reagens ist. Das beste Resultat wurde auf folgende Weise erzielt:

¹⁾ Diese Berichte 11, 1008 [1878]. ²⁾ Diese Berichte 32, 2478 [1899].

³⁾ Wie Lancer (diese Berichte 32, 2480 [1899]) hervorgehoben hat, kann man diesem Körper auch die Constitution der Triphenyltrimesinsäure zuschreiben. Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind bereits im Gange.

10 g Phenylpropionsäure und 20 ccm Phosphoroxychlorid wurden im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei die Säure bald in Lösung ging. Nach etwa 10 Minuten schieden sich Krystalle des Anhydrids aus der Lösung aus, und nach weiteren 3 Minuten wurde die Operation unterbrochen, da weiteres Erhitzen zur Bildung von amorphen Producten führte. Zum abgekühlten Gemisch wird das gleiche Volumen Benzol gefügt, der Niederschlag unter Druck abfiltrirt und zunächst mit Benzol, dann mit Ligroin gut nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurden die Krystalle aus heissem Cumol umkrystallisiert.

In allen Beziehungen zeigte sich dieses nach dem Langer'schen Verfahren dargestellte Anhydrid mit dem von Bucher und mir vermittelst Essigsäureanhydrid erhaltenen Producte als identisch, wobei hervorzuheben ist, dass die ältere Methode wegen der Leichtigkeit der Ausführung und grösserer Ausbeute vorzuziehen ist.

Bucher und ich¹⁾ fanden, dass das Anhydrid durch Behandlung mit Alkali ziemlich leicht in Salze der zweibasischen Säure $C_{18}H_{12}O_4$ übergeführt wird, welche beim Ansäuern der Lösung als ein halbfester, alsbald erstarrender Niederschlag gefällt wird. Der Körper zeigte genau den Schmelzpunkt des angewandten Anhydrids, war aber in den gewöhnlichen Solventien bedeutend leichter löslich²⁾. Da durch Umkrystallisiren dieses Niederschlages aus gewissen Lösungsmitteln ein Theil in das Anhydrid verwandelt wird und nun eine Substanz erhalten wird, welche die Löslichkeitsverhältnisse des Anhydrids aufweist, so glaubten wir annehmen zu können, dass die zunächst entstehende Säure freiwillig in das Anhydrid übergeht, und erklärten die Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen durch die Verschiedenheit im Aggregatzustande. Langer³⁾ hat diesen Niederschlag analysirt und fand, dass es sich nicht um das Anhydrid, sondern um die entsprechende zweibasische Säure handelt. Diese Angabe ist bestätigt worden, und eine Probe der Säure, die aus dem mit Essigsäureanhydrid gewonnenen Anhydrid dargestellt war, zeigte sich mit der Langer'schen Säure identisch.

Im trocknen Zustand ist die Säure ziemlich beständig: auf 100° erhitzt, findet so gut wie keine Anhydridbildung statt; bei 155—165° dagegen geht diese ziemlich rasch vor sich, wobei gleichzeitig das gebildete Anhydrid sich langsam verflüchtigt.

0.4464 g Säure verlor 0.001 g bei 100° und 0.333 g bei 155—165°.

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. H_2O 6.2. Gef. H_2O 7.5.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 20, 92.

²⁾ Nimmt man die an der Luft getrocknete Säure in Eisessig auf, so scheidet sich dieselbe beim Stehen der Lösung zum Theil unverändert aus.

³⁾ Diese Berichte 32, 2492 [1890].

Weit beständiger gegen Wärme ist die »Phenetyltribenzoësäure«, die auf eine ziemlich hohe Temperatur ohne Gewichtsverlust erhitzt werden kann.

Nach Lancer soll die Säure etwas höher (257—259°) als das Anhydrid (256°) schmelzen, eine Angabe, die nicht bestätigt werden konnte, da sie wie Ruhemann und Merriman¹⁾ schon hervorgehoben haben, denselben Schmelzpunkt wie das Anhydrid besitzt. In der That ist, ungeachtet, ob man ein offenes oder zugeschmolzenes Schmelzpunkttröhrchen anwendet und ohne Rücksicht auf die Schnelligkeit der Operation, die Säure schon vor dem Schmelzen völlig in das Anhydrid verwandelt. Nach einer früher angegebenen Methode²⁾ lässt sich indessen ein Schmelzpunkt (resp. Zersetzungspunkt) der Säure erhalten. Führt man das am Schieber befestigte Röhrchen in die Flüssigkeit ein, wenn das Bad auf 220° erhitzt ist, und regelt vorher die Flamme derart, dass eine Temperatursteigerung von 5° etwa 12 Secunden beansprucht, so bemerkt man ein Flüssigwerden der Probe bei 223—224°, die aber sofort wieder fest wird und nun den Schmelzpunkt des Anhydrids zeigt. Führt man die Substanz bei 225°, resp. 230° ein, so findet das Schmelzen bei 228—229°, resp. 233—234° statt; wird sie dagegen in ein auf 215° erhitztes Bad eingeführt, so zeigt die Säure nur den Schmelzpunkt des Anhydrids. Ein solcher doppelter Schmelzpunkt ist auf keine Weise bei der »Phenetyltribenzoësäure« zu erzielen, die, wie früher angegeben wurde, bei 259—261° schmilzt.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen, sowie in Betreff ihrer Salze zeigen die Phenylnaphthalindicarbonsäure und die »Phenetyltribenzoësäure« nur geringe Aehnlichkeit. Letztere Säure löst sich bei 18° in etwa 10 Theilen Alkohol, und ist auch in Eisessig und Aether nur mässig löslich, während erstere Säure in diesen Flüssigkeiten bedeutend löslicher ist. Bei den folgenden Versuchen wurden gesättigte Lösungen der Natriumsalze mit 20-prozentigen Lösungen der verschiedenen Mineralsalze versetzt:

¹⁾ Journ. chem. Soc. 87, 1394 [1905].

²⁾ Michael, diese Berichte 28, 1629 [1895]. Anstatt die Röhrchen am Thermometer festzuhalten, finde ich es bequemer, sie an einen solchen Schieber zu binden, dessen in das Bad hineinragendes Ende etwas platt gedrückt wird, wodurch das Abfallen der Röhrchen aus der Platinspirale verhindert wird. Der Schieber geht durch dieselbe Bohrung des Stopfens wie das Thermometer und liegt dicht daran. Durch Anwendung des Schiebers lässt sich in vielen Fällen ein die Substanz scharf charakterisirender Zersetzungspunkt ermitteln.

Phenylnapthalindicarbonsäure. — Das Natriumsalz bildet weisse, schräg abgestumpfte Tafeln, die in Wasser mässig und in Gegenwart von überschüssigem Natron ziemlich schwer löslich sind.

Magnesiumsalz. Rundliche, aus kleinen Nadeln bestehende Gruppen, die ziemlich schwer in kaltem und nicht viel löslicher in heissem Wasser sind.

Calciumsalz. Kleine, schräg abgestumpfte Prismen, die in kaltem sowie heissem Wasser nur mässig löslich sind.

Strontiumsalz. Weisser, voluminöser Niederschlag, welcher beim Stehen dichter wird, indem er in aus kleinen Nadeln bestehende Gruppen übergeht. In Wasser nur mässig löslich.

Baryumsalz. Ist dem Strontiumsalz ähnlich.

Kupfersalz. Grünlich-blauer, amorpher, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Bleisalz. Weisser, amorpher, in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Cadmiumsalz. Zunächst entsteht eine amorphe Fällung, die beim Stehen in kleine, mikroskopische Rhomben übergeht und in Wasser schwer löslich ist.

Quecksilbersalz. Amorphe Fällung, die sich in rundliche Gruppen von kleinen Prismen verwandelt. In Wasser mässig löslich.

Phenyltribenzoösäure. — Das Natriumsalz stellt flache, meistens hexagonalartig ausgebildete Prismen dar, die in Wasser ziemlich löslich sind. Zusatz von Natron zu der concentrirten Lösung bewirkt keinen Niederschlag.

Magnesiumsalz. Amorphe, bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen schnell entstehende Fällung. In heissem Wasser mässig löslich.

Calciumsalz. Weisser, in Wasser ziemlich löslicher Niederschlag. Beim Erhitzen einer solchen Lösung scheidet sich das Salz in Form von kleinen, in heissem Wasser nur mässig löslichen Platten aus.

Strontiumsalz. Weisse Fällung, die beim Stehen in runde Gruppen von prismatischen Nadeln übergeht. In kaltem Wasser weniger löslich als das Calciumsalz und in heissem Wasser schwer löslich.

Baryumsalz. Wie das Strontiumsalz, aber in kaltem Wasser viel leichter löslich. Beim Erhitzen der Lösung scheidet sich das Salz als undeutlich ausgebildeter Niederschlag aus.

Kupfersalz. Grünlich-blaue, amorphe Fällung.

Bleisalz. Weisser, amorpher Niederschlag.

Quecksilbersalz. Es entstand keine Fällung.

Cadmiumsalz. Weisser, amorpher, in kaltem Wasser ziemlich löslicher Niederschlag.

Wie Manthey¹⁾, sowie Lancer und Halvorsen²⁾ bewiesen haben, bildet sich leicht beim Zusammenschmelzen von Phenylnapthalindicarbonsäure und Resorcin das entsprechende Fluorescein. Wendet man »Phenyltribenzoösäure« an Stelle der genannten Säure an, so

¹⁾ Diese Berichte 33, 3085 [1900].

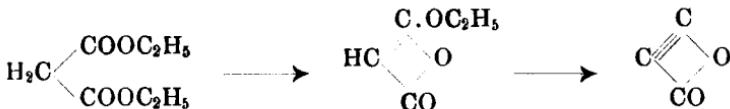
bildet sich nicht ein solches Derivat. Es ist letzteren Chemikern¹⁾ nicht gelungen, den der Phenylnaphthalindicarbonsäure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu isoliren; indessen haben Bucher und ich²⁾ durch Erhitzen eines Gemisches des Baryumsalzes mit Baryumhydrat das α Phenylnaphtalin in vorzüglicher Ausbeute erhalten, während Gabriel und ich³⁾ in ähnlicher Weise das Triphenylbenzol aus der »Phenetyltribenzoësäure« gewonnen haben.

Tufts College, Mass., U. S. A.

296. Arthur Michael: Zur Constitution des »Kohlen-suboxyds«.

(Eingegangen am 11. Mai 1906.)

Die von Diels und Wolf⁴⁾ angenommene Structur des durch Entziehung von Alkohol aus Malonsäureester gewonnenen Körpers beruht auf der Voraussetzung, dass es sich um eine symmetrisch verlaufende Abspaltung handelt. Eine solche Aufassung der Reaction steht jedoch mit der erfahrungsmässigen Thatsache in starkem Widerspruch, dass in allen bis jetzt bekannten Fällen solche Zersetzung dann asymmetrisch verlaufen, wenn die Möglichkeit zur Bildung von Ringderivaten vorliegt. So wird z. B. durch Wasserentziehung aus Acetonylaceton⁵⁾ nicht ein Acetylenderivat, sondern Dimethylfuran gebildet. Nach dieser Analogie ist der Zerfall des Malonsäureesters in folgender Weise zu deuten:



und das sogenannte »Kohlenstoffsuboxyd« ist als das Lacton der β -Hydroxypropinsäure aufzufassen.

Diese Constitution des Körpers steht mit dessen chemischem Verhalten in Uebereinstimmung und erklärt auch dessen Existenz, während eine Verbindung von der von Diels und Wolf angenommenen Structur wegen der starken Lockerung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch die negativen Radicale wohl nicht existenzfähig sein

¹⁾ Diese Berichte 35, 1410 [1902].

²⁾ Amer. chem. Journ. 20, 110.

³⁾ Diese Berichte 11, 1009 [1878].

⁴⁾ Diese Berichte 39, 689 [1906].

⁵⁾ Dietrich und Paal, diese Berichte 20, 1985 [1887].