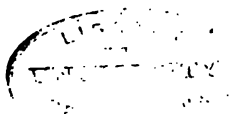


Sitzungsberichte
der
mathematisch-physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band XIV. Jahrgang 1884.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1885.

In Commission bei G. Franz.

Herr Baeyer legt eine Abhandlung des correspondirenden Mitgliedes Herrn Johannes Wislicenus in Würzburg vor:

„Phtalylmalonsäureester und Phtaloxyl-dimalonsäureester, die Produkte der Umsetzung zwischen Natriummalonsäureester und Phtalylchlorür oder Phtalsäureanhydrid.

Lässt man zu 2 Molekulan in absolutem Aether suspendirten Mononatriummalonsäureesters 1 Molekul Phtalylchlorid schnell hinzufliessen, so findet unter bemerkbarer Wärmentwicklung, welche die Flüssigkeit in gelindes Sieden bringt, von vorübergehender Gelbfärbung begleitete Umsetzung statt. Nach dem Durchschütteln der Masse mit Wasser, theilt sie sich in zwei klare Schichten, welche getrennt werden. Die untere enthält, in Wasser gelöst, Chlornatrium und etwas phtalsaures Natrium, die obere ätherische dagegen die organischen Hauptprodukte der Reaction.

Nach dem Abdestilliren und vollkommenen Abdunsten des Aethers auf dem Dampfbade hinterbleibt ein Oel, welches nach kurzem Verweilen in der Kälte krystallinische Ausscheidungen abzusetzen beginnt. Dieselben bestehen anfangs aus zu harten Krusten verwachsenen, kurzen Prismen, später dagegen vorwiegend aus zarten Nadeln. Man thut gut, diese beiden Krystallisationen schon von vorneherein möglichst zu

trennen, indem man das Oel in Zwischenräumen anfangs von je zwei Tagen von den Krystallen absaugt und die harten Krusten sowohl wie die weichen Nadelaggregate behufs weiterer Reinigung je mit einander vereinigt. Nach monatelangem Stehen setzt das Oel nichts mehr ab. Wird es dann im Vacuum (ca 20 mm Druck) für sich destillirt, so geht bei 120° ein farbloses leicht bewegliches Oel über, das unter gewöhnlichem Drucke bei 195—196° siedet und Malonsäureester ist. Seine Menge beträgt fast genau die Hälfte jener Quantität, von welcher man bei der Darstellung des Natriummalonsäureesters ausgegangen ist. Zurück bleibt ein bräunliches Oel, welches beim Erkalten wieder Krystallisationen der früher abgeschiedenen Körper liefert. Von diesen abgesogen, erstarrt es nicht mehr. In Folge von etwas beigemengtem Phtalylchlorür ist es chlorhaltig; für sich und mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich nicht.

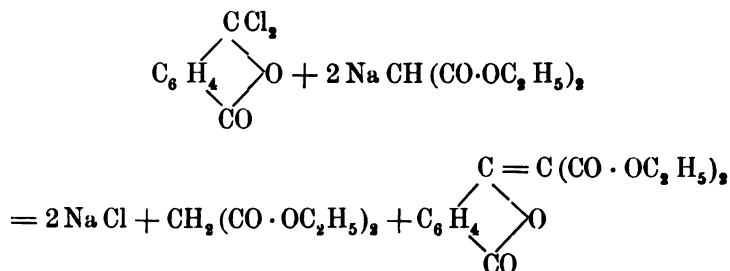
Die beiden krystallinischen Körper lassen sich durch öfters wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Aether in Folge sehr verschiedener Löslichkeit trennen und vollkommen rein erhalten. Ich bezeichne sie als Phtalylmalonsäureester und Phtaloxylmalonsäureester.

Phtalylmalonsäureester, $C_{15}H_{14}O_6$, der die Hauptmenge der Produkte ausmacht, krystallisirt aus warm gesättigter ätherischer Lösung in farblosen, ausgezeichnet schön ausgebildeten, kurzen und dicken triklinen Prismen, welche bei 9° ihr 14-faches Gewicht Aether zur Lösung bedürfen. Dieselben sind vollkommen durchsichtig, brechen und zerstreuen das Licht stark und zeigen daher fast demantartigen Glanz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 74,5°. In heissem Alkohol ist der Körper in jedem Verhältnisse löslich und scheidet sich dann beim Erkalten in ähnlichen Formen wie aus Aether ab, doch sind die Krystallindividuen weniger schön ausgebildet. Von Wasser wird er nur spurweise aufgenommen, bei längerem Kochen vollständig zersetzt. Kalte

Alkalilaugen lösen ihn ohne Färbung, bewirken aber bald Spaltung.

Phtaloxylmalonsäureester, $C_{22}H_{24}O_9$, von welchem man etwa $\frac{1}{10}$ des Gewichtes vom Phtalylmalonsäureester erhält, krystallisirt aus siedend gesättigter ätherischer Lösung fast vollkommen (1 Theil gebraucht 185 Theile Aether von 9°) in zarten weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt nach dem Umschmelzen bei $116,0^\circ$ — $116,5^\circ$ liegt. Aus warmem Alkohol schiessen zwar noch immer lange, aber dickere, glasartig glänzende Prismen an. Von Kali- und Natronlauge wird der Körper unter intensiver Gelbfärbung gelöst. Die Alkaliverbindungen rein zu gewinnen, hat seine Schwierigkeit, da sie beim Erhitzen ihrer Lösung schnell zerfallen. Die Kaliumverbindung entspricht der Formel $C_{22}H_{24}K_2O_{10} + H_2O$, die Natriumverbindung ist $C_{22}H_{24}Na_2O_{10} + 2H_2O$. Die Färbung der Lösung ist citronengelb und von ähnlicher Intensität wie die der neutralen Alkalichromate.

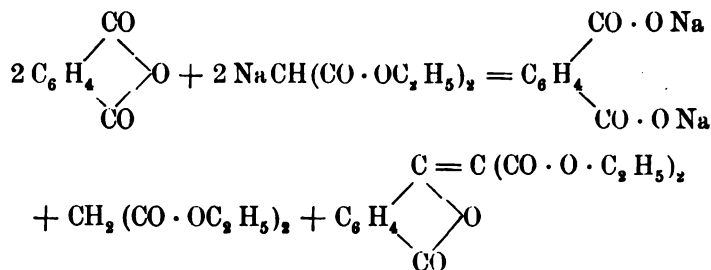
Während die Bildung des Phtalylmalonsäureesters ohne weiteres verständlich ist, da sie nach der Gleichung



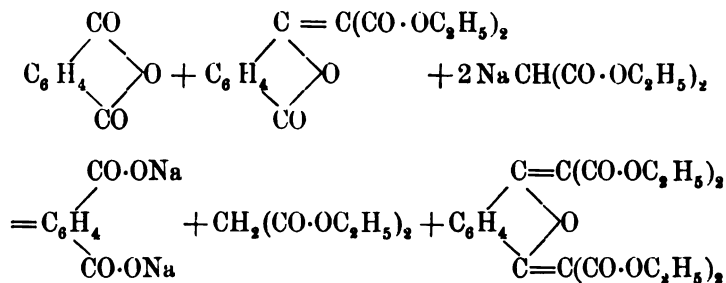
erfolgt, so beruht die des Phtaloxylmalonsäureesters ohne Zweifel auf einem etwas verwickelteren Vorgange.

Ueber letzteren gab die Beobachtung Aufschluss, dass 2 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 2 Mol. Natriummalonsäureester in ganz ähnlicher Weise wie 1 Mol. Phtalylchlorid wirken.

Kocht man nämlich den in Aether vertheilten Natriummalonsäureester mit fein gepulvertem Phthalsäureanhydrid, so wandelt sich die gallertartige Masse der ursprünglichen Natriumverbindung bald in einen dichten Niederschlag um, welcher ein Gemenge von viel neutralem mit etwas saurem Natriumphthalat ist. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, aus dem sich bei längerem Stehen neben etwas Phthalsäureanhydrid die beiden krystallinischen Producte Phthalylmalonsäureester und Phthaloxyldimalonsäureester ab scheiden. Da hier bezüglich des ersteren die Umsetzung augenscheinlich nach der Gleichung



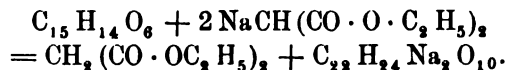
vor sich geht, so wird der Phthaloxyldimalonsäureester wahrscheinlich durch eine Wiederholung des Vorganges unter Austritt eines zweiten Sauerstoffatoms entstehen:



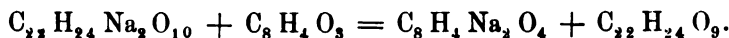
In der That lässt sich die Synthese des Phthaloxyldimalonsäureesters aus Phthalylmalonsäureester im Sinne dieser

Gleichung leicht ausführen, wenn man zunächst auf letzteren Natriummalonsäureester und dann Phtalsäureanhydrid einwirken lässt.

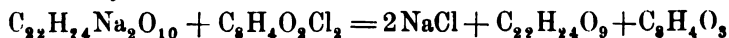
Setzt man zu 2 Mol. Natriummalonsäureester, in absolutem Aether suspendirt, 1 Mol. Phtalylmalonsäureester, so tritt augenblicklich Gelbfärbung ein. Die Reaction vollendet sich bei einstündigem Kochen am Rückflusskühler, wobei die anfangs gallertartige Masse beweglich wird, da sich der Natriummalonsäureester in das dichtere und pulverförmige gelbe Salz des Phtaloxylmalonsäureesters verwandelt. Letzteres kann leicht auf dem Filter gesammelt und durch Waschen mit Aether vollkommen rein gewonnen werden. Die ätherischen Filtrate hinterlassen beim Verdunsten ein farbloses Oel: den zwischen 194° und 196° siedenden Malonsäureester, dessen Menge genau die Hälfte der zur Darstellung des Natriummalonsäureesters angewendeten Quantität ist:



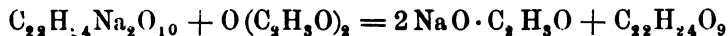
Die gelbe Natriumverbindung braucht man nun — bei Gegenwart sowohl wie bei Abwesenheit von Aether — nur mit Phtalsäureanhydrid, zu erhitzen, um Phtaloxylmalonsäureester zu erhalten:



Noch schneller wirkt Phtalylchlorür, doch entsteht hier neben Phtaloxylmalonsäureester und Chlornatrium Phtalsäureanhydrid:



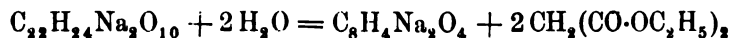
Am vortheilhaftesten aber geschieht die Ueberführung der gelben Natriumverbindung in Phtaloxylmalonsäureester, wenn man sie mit etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt:



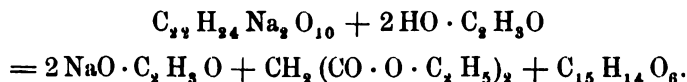
Durch diese mit bestem Erfolge ausgeführten synthetischen Versuche war nicht nur die Bildung des Phtaloxyl-dimalonsäureesters neben Phtalylmalonsäureester aufgeklärt, sondern auch ein erfolgreicher Weg zur Bereitung des ersteren in einer einzigen Reaction gegeben. Setzt man nämlich zu 4 Molekulan Natriummalonsäureester zunächst nur 1 Molekul Phtalylchlorür, so erhält man die gelbe Natriumverbindung, welche mit einem weiteren Molekul Phtalylchlorür unter Entfärbung neben Phtalsäureanhydrid nur Phtaloxyl-dimalonsäureester liefert.

Mit auffallender Leichtigkeit lässt sich der der Synthese der beschriebenen Körper entgegengesetzte Process ihres Abbaues zu den Ingredienzien vollziehen.

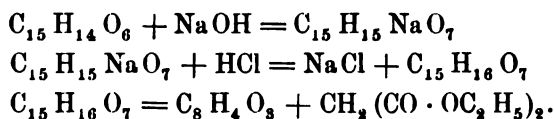
Die citronengelbe wässrige Lösung der Alkaliderivate des Phtaloxyl-dimalonsäureesters trübt sich nämlich beim Erwärmen auf 80° unter gleichzeitiger Entfärbung. Kocht man, so geht mit den Wasserdämpfen reiner Malonsäureester über. Neben geringen Mengen eines bisher nicht näher untersuchten, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtigen Oeles ist jetzt nur noch phtalsaures Salz, in Wasser gelöst, zugegen. Der Vorgang läuft demnach vorwiegend gemäss der Gleichung



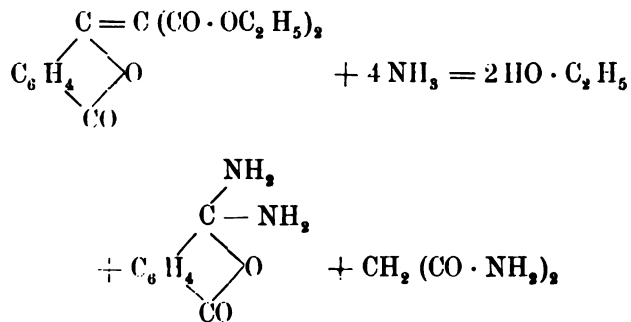
ab. Ebenso leicht jedoch lässt sich der Phtaloxyl-dimalonsäureester durch Vermittelung seiner Alkaliderivate in den Phtalylmalonsäureester zurück verwandeln. Man braucht die gelben Verbindungen nur mit einer organischen Säure — am besten Eisessigsäure — gelinde zu erwärmen, um neben dem Salze der letzteren in glatter Reaction Malonsäureester und Phtalylmalonsäureester zu erhalten:



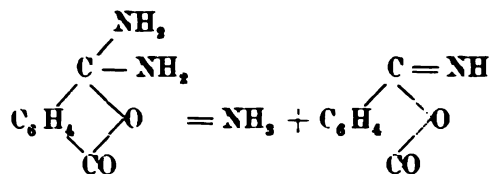
Beim Kochen mit Alkalilauge wird der Phtalylmalonsäureester glatt in phtalsaures und malonsaures Salz neben Alkohol gespalten. Uebergiesst man ihn mit kalter verdünnter Alkalilauge, so löst sich auf 1 Mol. der Basis fast 1 Mol. Phtalylmalonsäureester auf. Säurezusatz scheidet dann ein farbloses Oel ab, welches — schnell von der wässrigen Lösung getrennt — sich bald trübt und in einen Krystallbrei von Phtalsäureanhydrid und Malonsäureester verwandelt:



Noch auffälliger ist die Spaltbarkeit des Phtalylmalonsäureesters durch Ammoniak. Werden alkoholische Lösungen beider mit einander vermischt — die des Ammoniaks in grossem Ueberschusse angewendet — so setzt sich nach kurzem Stehen ein schimmerndes Krystallpulver ab, welches das bisher vergeblich gesuchte Phtalylidamid ist. Das alkoholische Filtrat hinterlässt beim Verdunsten Malonyldiamid:



Das Phtalylidamid ist ein in Alkohol und Wasser sehr schwer löslicher farbloser Körper, welcher beim Erhitzen für sich, wie mit Wasser und Weingeist genau 1 Mol. Ammoniak entwickelt und dabei in Phtalylimid übergeht:

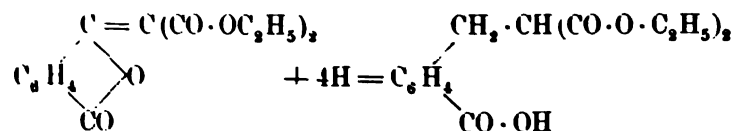


Ich versuche eben, ob aus Phtaloxylmalonsäureester sich in analoger Reaction ein Phtaloxyltetramin oder wenigstens ein Phtaloxylidiimid erhalten lässt.

Phtalylmalonsäureester und Phtaloxylmalonsäureester nehmen leicht nascirenden Wasserstoff auf. Ohne Austritt von Alkohol geschieht die Reduction, wenn man ihre eisessigsaure Lösung einige Zeit mit Zinkstaub auf dem Wasserbade erhitzt.

Aus Phtalylmalonsäureester entsteht dabei eine feste Säure, welche aus heissem Wasser in farblosen zolllangen haarfeinen Nadeln von 86° Schmelzpunkt krystallisirt. In kaltem Wasser ist dieselbe kaum, in heissem etwas leichter, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die Elementaranalyse führt zur Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Sie ist einbasisch und liefert leicht lösliche Alkalisalze und ein schwer lösliches, sehr beständiges Silbersalz. Analysirt wurden bisher $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{KO}_6$ und $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{AgO}_6$.

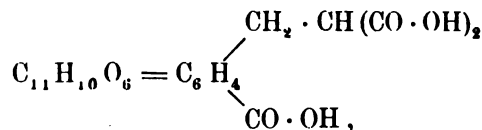
Die nach der Gleichung



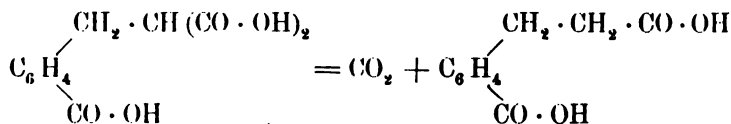
gebildete Säure mag als Benzylmalonsäureester-Orthocarbonsäure bezeichnet werden. Ihr Silbersalz setzt sich mit Jodäthyl sofort zu dem farblosen zäh öligen Aethylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_6$, um, der bei 45 mm Druck unzersetzt bei 250° destillirt.

Beim Kochen mit überschüssigem Alkali verseift sich die Estersäure vollkommen. Aus der Salzlösung scheidet sich beim Uebersättigen mit Salzsäure die

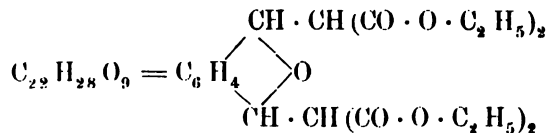
Benzylmalonsäure-Orthocarbonsäure:



in Form glasglänzender Prismen ab, welche keinen Schmelzpunkt haben, da sie bei 160° anfangen Kohlensäure zu entwickeln. Von letzterer entweicht zwischen 170° und 180° sehr schnell genau 1 Mol. Der Rückstand ist dann die von Gabriel und Michael bereits dargestellte Ortho-Hydrozimmtcarbonsäure in reinem Zustande:



Phtaloxylmalonsäureester geht beim Erwärmen seiner eissigsäuren Lösung mit Zinkstaub in eine amorphe, äusserst zähflüssige Verbindung über, deren Analyse zur Formel



stimmende Zahlen liefert. Mit ihrer Untersuchung, sowie mit Feststellung der Orte, an welche bei der Einwirkung von Alkalien auf den Phtalylmalonsäureester und Phtaloxylmalonsäureester das Metall tritt, bin ich noch beschäftigt, und werde mir erlauben, von den gewonnenen Resultaten weitere Mittheilung zu machen.