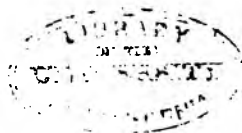


Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band VIII. Jahrgang 1878.



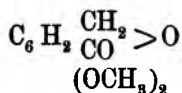
München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1878.

~
In Commission bei G. Franz.

Herr Baeyer berichtet über die in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung von

Julius Hessert: „Ueber das Phtalid (Phtalaldehyd) und das Mekonin.“

In einer früheren Mittheilung über den Phtalaldehyd ¹⁾ habe ich das Verhalten dieses Körpers beschrieben und daraus den Schluss gezogen, dass ihm unmöglich die Formel $C_6H_4(COH)_2$ zukommen könne. Andererseits habe ich es aber unterlassen eine bestimmte Ansicht über seine Natur auszusprechen, weil es schwierig schien alle Reaktionen mit einer der denkbaren Formen in Einklang zu bringen. Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat sich nun herausgestellt, dass die Bedenken, welche mich verhindert hatten, aus dem Verhalten des Phtalaldehydes gegen Alkalien die einfache Folgerung zu ziehen, dass dieser Körper ein Lactid ähnliches Anhydrid von der Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > O$ sei, unbegründet sind, und dass derselbe daher vollständig dem Mekonin entspricht, für welches Beckett und Alder Wright ²⁾ bereits im Jahre 1876 die Formel



aufgestellt haben. Der bisher Phtalaldehyd genannte Körper

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 10, 1445.

2) Journ. of the Chem. Soc. 29, 281.

ist daher jetzt als Anhydrid der Benzolorthoalkoholsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2 & (OH) \\ CO & (OH) \end{Bmatrix}$ zu betrachten, wofür ich der Kürze halber die Bezeichnung „Phtalid“ vorschlage.

Phtalid und saures schwefligsaures Natron.

Kolbe und Wischin³⁾ sagen in ihrer Notiz über den Phtalsäurealdehyd: „Wird die warme wässrige Lösung mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron vermischt, so geseht die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einer aus langen zarten seideglänzenden Nadeln bestehenden Masse, wahrscheinlich schwefligsaures Phtalsäurealdehyd-Natron.“

Diese Angabe war es, welche hauptsächlich dazu beigetragen hat, dass ich dem Phtalid trotz seines von den Aldehyden so abweichenden Verhaltens doch längere Zeit die oben angeführte Formel nicht zuschreiben zu können glaubte. Erst nach meiner ersten Publikation studirte ich diese Reaktion genauer und fand, dass die Angabe auf einem Irrthum beruht, die ausgeschiedenen Nadeln bestehen aus unveränderter Substanz und Aether entzieht dieselbe der Lösung vollständig.

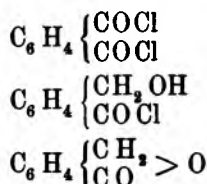
Entstehung des Phtalids aus Phtalsäurechlorid.

Die Bildung eines wie das Phtalid zusammengesetzten Körpers bei der Reduction des Chlorids hat auf den ersten Blick etwas Befremdendes, lässt sich aber leicht erklären, wenn man sich der Beobachtungen von Baeyer⁴⁾ über das Verhalten von Jodwasserstoff gegen Säurechloride erinnert. Dieses Reagens wirkt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur im Allgemeinen auf Säurechloride z. B. auf Benzoylchlorür

3) Zeitschr. f. Chemie [2] 2, 315.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 10, 125.

nicht ein, reducirt dagegen augenblicklich das Phtalsäurechlorid. Offenbar liegt der Grund dieses verschiedenen Verhaltens in der gegenseitigen Einwirkung der in der Orthostellung befindlichen COCl -Gruppen. Ist jedoch die eine dieser Gruppen reducirt, so hört für die andere diese Beeinflussung auf und sie befindet sich nun unter denselben Bedingungen, wie das COCl im Benzoylchloridr. Die eine Gruppe wird dabei sofort in die Alkoholgruppe verwandelt, welche sich mit dem intakt gebliebenen COCl zum Anhydrid vereinigt:



Benzolorthoalkoholsäure. Die in der ersten Mittheilung beschriebene Phtalaldehydsäure, welche bei der Behandlung von Phtalid mit Alkalien entsteht und beim Kochen mit Wasser oder beim trocknen Erhitzen auf 118° wieder in Phtalid übergeht, ist Benzolorthoalkoholsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2(\text{OH}) \\ \text{CO}(\text{OH}) \end{cases}$ wie aus dem Verhalten des Phtalids gegen wässrige Jodwasserstoffsäure unzweifelhaft hervorgeht.

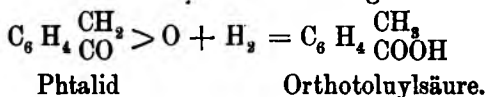
Verhalten des Phtalids gegen Jodwasserstoffsäure.

Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° wirkt in der Kälte nicht auf Phtalid ein, wohl aber schon bei gelindem Erwärmen. Wird Phtalid mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor einige Zeit am Rückfluss kühler gekocht, so bildet sich Orthotoluylsäure, welche der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. Zur Reinigung wurde das ätherische Extract mit kohlensaurem Ammoniak

geschüttelt, aus letzterem die Säure durch Salzsäure ausgefüllt und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 102–103° (Fittig 102°) und zeigt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Orthotoluylsäure:

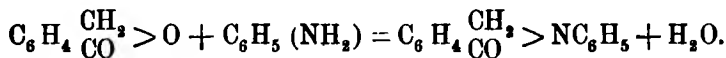
Berechnet für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ COOH \end{smallmatrix}$	Gefunden
C 70,59	70,48
H 5,88	5,84.

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:



Verhalten des Phtalids gegen Anilin. Phtalidanil.

Die in der ersten Mittheilung beschriebene Anilinverbindung von der Zusammensetzung $C_{14}NOH_{11}$ entsteht nach folgender Gleichung:

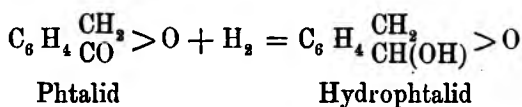


Hiemit stimmt das Verhalten der Substanz gegen Oxydationsmittel vollständig überein. Chromsäure in Eisessig gelöst gibt nämlich beim Erwärmen Phtalanil $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NC_6H_5$ und alkalische Permanganatlösung bei längerem Kochen Phtalanilsäure.

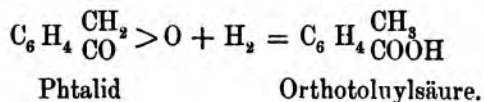
Hydrophthalid. Natriumamalgam wirkt wie bereits a. a. Orte angegeben auf Phtalid in alkalischer Lösung nicht reducirend ein, indem nur Benzolorthoalkoholsäure gebildet wird. In saurer Lösung entsteht dagegen als Hauptproduct ein syrupartiger Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$, des Hydrophthalid. Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der diese Reduction von statten geht,

schien anfangs gegen die oben angenommene Formel des Phtalids zu sprechen, weil diese in Bezug auf die Anordnung des sauerstoffhaltigen Theils dem Benzoesäurebenzyläther entspricht, von dem man ebensowenig wie von den andern Aethern der Benzoesäure wusste, dass er leicht reducirbar sei. Indessen hat sich auch diese Schwierigkeit dadurch gehoben, dass, wie Herr Baeyer mir mitgetheilt hat, der Benzoesäureäthyl- und -phenyläther durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung sehr leicht reducirt wird, eine Reaction welche allgemein zu sein scheint, da auch der Phtalsäureäthyl- und -phenyläther sich ähnlich verhält. Diese Neigung Wasserstoff aufzunehmen, kann übrigens nicht überraschen, da auch die freie Benzoesäure nach Hermann ⁵⁾ durch Natriumamalgam in saurer Lösung reducirt und zum grössten Theil in Benzylalkohol übergeführt wird.

Da nach den allerdings nur vorläufigen Versuchen die Wasserstoffaddition bei den Aethern der Benzoesäure nicht von dem Anhydridsauerstoff, sondern von der CO-Gruppe abhängt, so kann es kaum zweifelhaft sein, dass die Reduction des Phtalids durch Natriumamalgam in saurer Lösung nach folgender Gleichung verläuft:

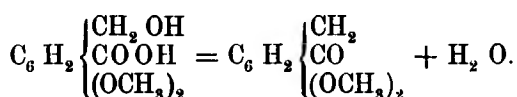


während Jodwasserstoff die mit dem Hydrophtalid isomere Orthotoluylsäure durch Sprengung der Anhydridbindung erzeugt:



5) Liebig's Ann. 132, 75.

Dimethoxylirte Benzolorthoalkoholsäure (Mekoninsäure). Beckett und Alder Wright haben a. a. Orte die Löslichkeit des Mekonins in Alkalien dadurch erklärt, dass dasselbe Wasser aufnimmt unter Bildung einer Alkoholsäure, welche bei der Abscheidung durch eine stärkere Säure sofort wieder unter Verlust des gebundenen Wassers in Mekonin zurückgeführt wird:



Meines Wissens haben weder die genannten Autoren noch andere Chemiker ein Salz dieser hypothetischen Säure, welche man auch Mekoninsäure nennen kann, untersucht, ich habe deshalb diese Lücke auszufüllen gesucht. Löst man Mekonin in Barytwasser und verdampft die Lösung, nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlen- säure, auf dem Wasserbade zur Trockne, so erhält man ein Barytsalz der Mekoninsäure von der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2\text{OHCO}_2]_2\text{Ba}$

Gefunden	berechnet
Ba 24,46	24,51

Die Mekoninsäure ist also wie die Theorie es verlangt, eine einbasische Säure.

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich und gibt beim Zersetzen mit einer stärkeren Säure Mekonin, es findet hier also die Wasserabspaltung leichter statt als beim Phtalid. Mit Silbernitrat und Kupferchlorid gibt die concentrirte Lösung des Salzes Niederschläge, welche sich beim Erhitzen unter Bildung von freiem Mekonin zersetzen.