

13.22 Gr. Brom (der berechneten Menge), welche in 25 Gr. Schwefelkohlenstoff gelöst waren, zusammengebracht. Anfangs trat geringe Erwärmung ein; der grössere Theil des Bromes wurde jedoch so langsam aufgenommen, dass nach 18 Stunden die Flüssigkeit immer noch dunkelbraun war. Um die Einwirkung zu beschleunigen, wurde etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade mässig erwärmt, wobei jedoch — wie auch schon vorher — viel HBr entwich. Da das Erwärmen die gewünschte Wirkung nicht hervorbrachte, so liess man die Mischung abermals einen Tag lang stehen, entfernte hierauf durch einen Luftstrom den Schwefelkohlenstoff und erhielt nach der üblichen Reinigung ein Bromür, welches 76.1 pCt. Brom enthielt statt der nach der Formel $C_6H_{10}Br_4$ berechneten 79.6 pCt. Um die Aufnahme von Brom zu vervollständigen, versetzte ich das Bromür abermals mit einigen Gramm Brom und liess die Mischung 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen; bei jedesmaligem Oeffnen des Gefässes entwich Bromwasserstoff. Nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser u. s. w. wurden 77.3 pCt. Brom gefunden. Die so dargestellte Flüssigkeit ist demnach höchst wahrscheinlich ein Gemenge gleicher Moleküle $C_6H_{10}Br_4$ und $C_6H_9Br_3$, welche Mischung 77.46 pCt. Brom verlangen würde. Ausser dem Bromgehalt spricht die beträchtliche Bromwasserstoffentwicklung, welche während der Darstellung beobachtet wurde, dafür.

Das Bromür ist eine gelbliche, schwere, ölige Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch; es besitzt bei 0° ein spec. Gewicht von 2.1625. Auf -15° abgekühlt wird es syrupartig zähe, ohne jedoch zu erstarren; bei langsamem Erwärmen im Oelbade fing es bei 160° an, sich unter Bräunung und Entwicklung saurer Dämpfe zu zersetzen. Ich glaube diese Eigenschaften anführen zu sollen, obgleich sie nicht an einer reinen Verbindung beobachtet wurden, weil sie bei der Vergleichung des Mannithexoylens mit isomeren Verbindungen von Nutzen sein können.

261. Max Conrad: Beiträge zur Synthese phenylisirter Fettsäuren
(Eingegangen am 7. Mai; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Erhitzen von Natriumpropionat, Propionsäureanhydrid und Benzaldehyd hat Perkin¹⁾ eine Phenylcrotonsäure dargestellt, welche nach den bisherigen Angaben in ihren Eigenschaften vollständig übereinstimmt mit der Säure, welche ich in Gemeinschaft mit W. R. Hodg-

¹⁾ Ch. Soc. J. 172, 391.

kinson bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylpropionat gewonnen habe. Da die Frage nach der Constitution dieser und verschiedener anderer Homologen der Zimmtsäure bisher noch keine experimentelle Beantwortung gefunden hat, so habe ich mir vorgenommen, in dieser Richtung einige Versuche anzustellen und hoffe, durch ein eingehenderes Studium der phenylisirten Fettsäuren auch zum Ziele zu gelangen. Um mir die Bearbeitung dieses Themas für einige Zeit zu sichern, erlaube ich mir die bisher gefundenen Thatsachen kurz mitzuthellen, ohne dieselben vorläufig in engeren Zusammenhang mit einander zu bringen oder die Discussion über die Zusammensetzung der Phenylcrotonsäure zu eröffnen.

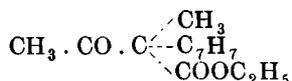
Es lag mir daran, zunächst die Benzylmethylelessigsäure zu erhalten. Hierfür benutzte ich als Ausgangsmaterial den für die Synthese einfach- und zweifachsubstituierter Essigsäuren sehr geeigneten Acetessigester.

Den Benzylacetessigester, der bereits von L. Ehrlich¹⁾ beschrieben wurde, erhielt ich nach der von mir und L. Limpach angegebenen Methode²⁾ aus Acetessigester, Natriumäthylat und Benzylchlorür in beinahe theoretischer Menge. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die entgegen den Angaben Ehrlich's unverändert destillirbar ist und bei 276° siedet.

Das spec. Gewicht desselben ist 1.036 bei 15.5° gegen Wasser von 16.5°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₃	70.91	70.54
H ₁₆	7.27	7.25
O ₃	21.82	—

Wie alle übrigen einfach organisch-substituirten Acetessigester liess sich derselbe mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat in Natriumbenzylacetessigester überführen, der sich beim Erhitzen mit Jodmethyl nach zwei Stunden vollständig umsetzte zu Methylbenzylacetessigester



Derselbe ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende, bei 287° siedende Flüssigkeit. Das spec. Gewicht ist 1.046 bei 23° gegen Wasser von 17.5°.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₄	71.79	71.77
H ₁₈	7.70	7.50
O ₃	20.51	—

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 11.

²⁾ Ibidem 192, 153.

Um daraus die Methylbenzylelessigsäure zu erhalten, wurde der Ester mit höchst concentrirter, wässriger Kalilauge sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das Verseifungsprodukt nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und von dem in ganz geringer Menge entstandenen Keton und etwa noch unverändertem Ester durch Ausschütteln mit Aether befreit. Als die wässrige, alkalische Schicht mit Schwefelsäure angesäuert wurde, schied sich die gebildete Methylbenzylelessigsäure aus und wird durch Ausschütteln mit Aether daraus vollständig entfernt. Nachdem der Aether verdunstet war, wurde der Rückstand destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 265—285° über. Die so erhaltenen Säuren, deren Siedepunkt bei 275° liegt, erstarrte alsbald zu schönen, glänzenden Krystallwarzen, die bei 34° schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	73.17	73.61
H ₁₂	7.32	7.14
O ₂	19.51	—

Das Silbersalz stellte ich dar, indem die freie Säure mit Natriumcarbonat neutralisirt und eingedampft wurde. Von dem überschüssigen Natriumcarbonat wurde das Salz durch Lösen in heissem Alkohol getrennt. Die neutrale wässrige Salzlösung wurde mit Silbernitrat gefällt.

Der krystallinische Niederschlag ist in viel kochendem Wasser löslich

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	44.28	44.09
H ₁₁	4.06	4.32
O ₂	11.81	—
Ag	39.85	39.64.

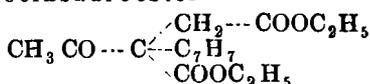
Das Natriumsalz giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium keinen Niederschlag, wohl aber mit Zink- und Kupfersalzlösungen.

Methylbenzylelessigsäurebenzylester oder Methylhydrocinnamin wurde durch zehnstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von methylbenzylelessigsäurem Kalium und Benzylchlorür erhalten. Derselbe ist eine farblose, bei 53° siedende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit.

Aethylbenzylacetessigester wurde aus Natriumbenzylacetessigester und Jodäthyl erhalten. Derselbe ist eine farblose, bei 295 bis 298° siedende Flüssigkeit.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₅	72.58	72.25
H ₂₀	8.06	8.45
O ₃	19.36	—
	<u>100.00</u>	

Benzylacetsuccinsäureester



wurde aus Acetsuccinsäureester, Natriumäthylat und Benzylchlorür dargestellt. Derselbe siedet unzersetzt bei 310° und besitzt das spec. Gewicht 1.088 bei 15° gegen Wasser von 16.5° .

	Berechnet	Gefunden
C ₁₇	66.67	66.75
H ₂₂	7.19	7.17
O ₅	26.14	—

Wahrscheinlich werden alle diese Benzylverbindungen die den Aethylacetessigestern analogen Zersetzungerscheinungen zeigen.

Würzburg, Chem. Univers.-Laboratorium.

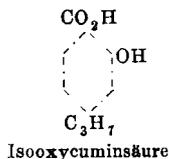
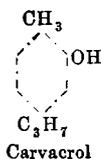
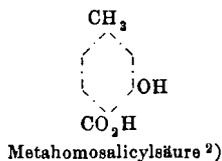
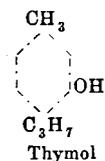
262. Oscar Jacobsen: Ueber die Isooxycuminsäure aus Carvacrol.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung habe ich bereits erwähnt¹⁾, dass aus Thymol, ebenso wie aus Paraxylol, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zunächst die bei 177° schmelzende Oxytoluylsäure (Metahomosalicylsäure), aus dieser durch weitere Oxydation Oxyterephthalsäure gebildet wird, dass hingegen die Reaction bei dem Carvacrol zwar schliesslich ebenfalls zur Oxyterephthalsäure, in der ersten Phase aber zu einer Isooxycuminsäure führt.

Es scheinen also bei der Kalischmelzung derartiger Phenole ganz allgemein und unabhängig von der Länge der Alkylseitenketten diejenigen der letzteren zuerst der Oxydation zu verfallen, welche dem Hydroxyl benachbart sind:



¹⁾ Diese Berichte XI, 573.

²⁾ Mit Bezug auf eine Bemerkung von Tiemann und Schotten (diese Berichte XI, 781) möchte ich hier erwähnen, dass ich auf die Parastellung von Methyl