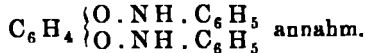


vielleicht eine ähnliche Constitution besitzen, wie sie Wichelhaus für das aus Chinon und Anilin entstehende Produkt, nämlich:



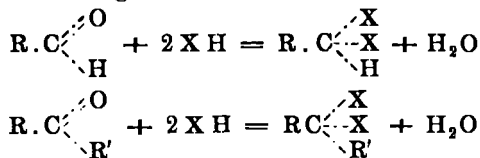
Dass bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Chinone ebenfalls Wasserstoffatome der letzteren — wie Chloratome bei den Chlorchinonen — durch Reste von Ammoniak und Aminen vertreten werden, ist durch die neueren Untersuchungen von Th. Zincke<sup>1)</sup> sehr wahrscheinlich gemacht worden.

## 226. C. Böttiger: Einführung aromatischer Kohlenwasserstoffe in fette Keton- und Aldehydsäuren.

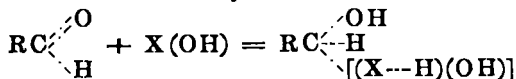
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Was wir über das Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole wissen, verdanken wir wesentlich der Forschung des Hrn. Prof. Baeyer<sup>2)</sup>. Baeyer zeigte in vielen Arbeiten, welche theils von ihm allein, theils von seinen Schülern ausgeführt worden sind, dass die Einwirkung der Aldehyde und Ketone auf Kohlenwasserstoffe stets, auf Phenole öfters im Sinne der folgenden Gleichungen verläuft:



Die Natur des wasserentziehenden Mittels scheint es zu bedingen, dass zwischen Aldehyden und Phenolen noch eine andere, vielleicht in folgender Weise zu deutende Reaktion verlaufen kann. Zunächst vereinigt sich ein Molekül Aldehyd mit einem Molekül Phenol:



Das in dieser Phase erzeugte Additionsprodukt ist jedoch so unbeständiger Natur, dass sich sofort zwei Moleküle desselben unter Austritt von einem Molekül Wasser zu einer stabilen chemischen Verbindung vereinigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 92.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 25, 280, 1094; XI, 283 und 287.

Für die Annahme, dass der Process in der angegebenen Weise verläuft, bieten die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen allerdings keinen Anhaltspunkt. Auch lässt sich recht wohl denken, dass das Condensationsprodukt erzeugt werde durch direkte Vereinigung von zwei Molekülen Aldehyd mit zwei Molekülen Phenol unter Austritt von einem Molekül Wasser.

Indessen interpretirte bereits Baeyer die letzterwähnten Condensationen gemäss der Wurtz'schen Aldolcondensation, welche vielleicht die erste Phase aller Condensationsvorgänge zwischen Aldehyden und Ketonen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen ist und sich nur nicht experimentell nachweisen lässt. Im Folgenden werde ich über die Condensation einer Ketonsäure, der Bibrombrenztraubensäure<sup>1)</sup>, mit Benzol<sup>2)</sup> berichten, die im Sinne der Aldolcondensation von Statten geht.

#### Dibromatrolactinsäure.

Zur Darstellung der Dibromatrolactinsäure trägt man feingepulverte Bibrombrenztraubensäure in die zwanzigfache Menge kalte concentrirte Schwefelsäure unter Vermeidung von Erwärmung ein und setzt, wenn auch etwas der Bibromsäure ungelöst bleiben sollte, Benzol zu, wodurch sofort eine eigenthümliche Farbenerscheinung hervorgehoben wird. Die Bibromsäure löst sich bei fleissigem Umschütteln der Flüssigkeit bald auf und ist meistens nach einer halben Stunde vollkommen verschwunden. Nach etwa vier Stunden beginnt sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem Krystallkuchen zu bedecken, welcher aus dem Condensationsprodukt besteht. Bei Anwendung von 50 g Bibrombrenztraubensäure ist die Operation nach acht Stunden beendet.

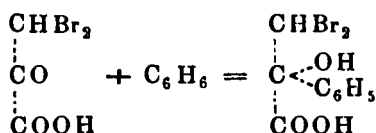
<sup>1)</sup> Die Bibrombrenztraubensäure ist von Wichelhaus entdeckt worden. Diese Berichte I, 263. Wie mir Hr. Prof. Haushofer mittheilte, soll sie in krystallographischer Hinsicht ein Unicum sein. Ich bereitete die Säure in folgender Weise. 15 g Brenztraubensäure, 10 g Wasser und 45 g Brom wurden in ein Rohr eingeschlossen und dieses in siedendes Wasser eingetaucht. Das Brom verschwindet beim Durchschütteln der Flüssigkeit rasch. Sobald eine homogene, dicke, rothe Flüssigkeit entstanden ist, lässt man die Röhre erkalten, bringt ihren Inhalt in flache Krystallisirgefässe und verdampft auf 70° warmem Wasserbad so weit, bis der Rückstand beim Erkalten zu einem weissen Krystallkuchen erstarrt, welcher wesentlich aus Bibrombrenztraubensäure besteht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann diese Säure leicht von kleinen Mengen heigemischer Tribrombrenztraubensäure befreit werden, denn letztere löst sich in kaltem Wasser schwerer als die Bibromsäure. Bei vorsichtigem Operiren erhielt ich aus 70 g Brenztraubensäure 160 g Bibromsäure und gar keine Tribromsäure. Beide Säuren zeigen gegen Ammoniak ein sehr charakteristisches Verhalten, welches gestattet, sie nebeneinander zu erkennen. Aus der wässrigen Lösung der Tribromsäure fällt concentrirtes Ammoniak Bromoform aus, die wässrige Lösung der Bibromsäure bleibt klar auf Zusatz von Ammoniak, färbt sich aber braun, wenn sie damit gekocht wird.

<sup>2)</sup> Mit Toluol verläuft die Condensation sehr rasch, mit Phenol entsteht ein in reinem Wasser leicht löslicher Körper, mit Nitrobenzol eine in langen Nadeln krystallisirende Substanz, welche aber ein lockeres Additionsprodukt zu sein scheint.

Die dicke Flüssigkeit wird hierauf in kalt gehaltenes, lebhaft bewegtes Wasser eingetragen. Das Condensationsprodukt scheidet sich als weisse, krystallinische Masse ab. Es wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Durch Ausschütteln des Filtrats mit Aether lässt sich noch eine ziemlich beträchtliche Menge desselben gewinnen, so dass die Ausbeute als eine sehr gute bezeichnet werden muss.

Das Condensationsprodukt wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt. Es krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in langen, glänzenden Nadeln, welche bei  $167^{\circ}$  schmelzen. Es löst sich in Benzol und heissem Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht auf und scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten in langgestreckten, vierseitigen, tafelförmigen Gebilden ab. Der Körper löst sich in kaltem Wasser schwer. Er zersetzt sich, sobald seine wässrige Lösung gekocht oder wenn er in warmes Wasser eingetragen wird. Er ist eine starke Säure und löst sich leicht in kalten Lösungen von kohlen-saurem Ammoniak oder Soda unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Da er aus diesen Lösungen von kalten Säuren unverändert abge-schieden wird, so hat man ein Mittel, ihn aus wasserhaltigen Flüssig-keiten umzukrystallisiren. Bei Anwendung hinreichend verdünnter Lösungen werden prachtvolle Krystalle gewonnen. Das Condensations-produkt lässt sich ätherificiren. Der Aether ist ölarig und regenerirt in Berührung mit Wasser, schneller mit sehr verdünnter Sodalösung die Säure.

Die Analyse des Körpers führte zu Zahlen, welche sich für das Additionsprodukt von Bibrombrenztraubensäure mit einem Molekül Benzol berechnen lassen. Das Benzol ist



also bei der Reaktion in Phenyl und Wasserstoff gespalten worden. Da das Condensationsprodukt bei der Reduktion Atrolactinsäure liefert, so kann es Dibromatrolactinsäure genannt werden.

Einige Analysendaten mögen hier Platz finden:

0.2022 g Substanz	lieferten	0.2475 g CO <sub>2</sub>	berechnet	33.38 pCt. C.
-	-	0.0514 g H <sub>2</sub> O	-	2.82 - H.
0.2629 g	-	0.3205 g CO <sub>2</sub>	-	33.25 - C.
-	-	0.0615 g H <sub>2</sub> O	-	2.60 - H.
0.2473 g	-	0.2860 g AgBr	-	49.21 - Br.

Die Formel C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verlangt: C = 33.33 pCt., H = 2.47 pCt. Br = 49.38 pCt.

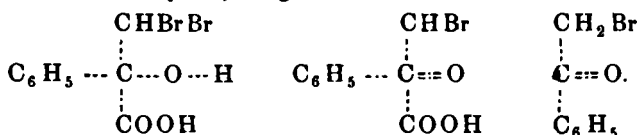
## Acetophenonbromür.

Wird Dibromatrolactinsäure mit Wasser gekocht, so entweichen ein die Augen heftig zu Thränen reizender, etwas stechend riechender Körper und Kohlensäure. Im Kochgefäß bleibt eine wässrige Lösung von Bromwasserstoffsäure zurück. Die Zersetzung wird am besten so ausgeführt, dass durch siedendes Wasser, in welchem Dibromatrolactinsäure suspendirt ist, ein Dampfstrom geleitet wird. Der Wasserdampf nimmt die Kohlensäure und den ölförmigen, riechenden Körper mit. Letzterer erstarrt meistens schon im Kühlrohr und ist bei 50° schmelzendes Acetophenonbromür, welches Hunnius<sup>1)</sup> zuerst in reinem Zustand dargestellt hat. Eine Elementaranalyse des nicht weiter umkrystallisirten Körpers gab Zahlen, welche für seine Reinheit sprachen.

0.2829 g Substanz lieferten 0.5006 g CO<sub>2</sub> berechnet 48.25 pCt. C.  
 - - - 0.0932 g H<sub>2</sub>O - 3.66 - H.

Die Formel C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO verlangt C = 48.24 pCt., H = 3.56 pCt.

Wenn nun auch die Zersetzung der Dibromatrolactinsäure in Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und Acetophenonbromür eine so glatte ist, dass der letztere Körper in Zukunft nur auf diese Weise vortheilhaft wird dargestellt werden können, so findet doch bei derselben eine Umlagerung statt, welche sich nur mit Hilfe des neuerdings von Erlenmeyer<sup>2)</sup> aufgestellten Satzes erklären lässt.



## Atrolactinsäure.

Die Dibromatrolactinsäure lässt sich durch Reduction in Atrolactinsäure überführen. Nach folgendem Verfahren erzielte ich ein ziemlich gutes Resultat. Dibromatrolactinsäure wird mit viel Wasser übergossen und in die Flüssigkeit nach und nach 4procentiges Natriumamalgam in kleinen Stückchen eingetragen. Durch zeitweiligen Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wird die Flüssigkeit sauer gehalten. Dieselbe darf sich während der Reduction in Folge der Abscheidung eines Harzes nicht trüben. Nach beendigter Reduction wird sie vom Quecksilber abgossen, mit Soda neutralisirt und auf dem Wasserbade stark eingeeengt, hierauf angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt eine halb feste Kry-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2006.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 809. Bromstyrol scheint auch nicht in Spuren aufzutreten.

stallmasse zurück, welche aus Atrolactinsäure und einer kleinen Menge einer zunächst syrupösen Säure<sup>1)</sup> besteht. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lassen sich die beiden Säuren leicht von einander trennen, denn die Atrolactinsäure löst sich in heissem Wasser in viel grösserer Menge auf als in kaltem Wasser und besitzt ausserordentliches Krystallisationsvermögen. Sie bildet farblose, durchsichtige, dünne Tafeln, welche auch bei längerem Liegen über concentrirter Schwefelsäure nur wenig matt werden. Unter diesen Umständen hält sie noch Krystallwasser und zwar genau ein halbes Molekül zurück. Dieses entweicht erst beim Erhitzen der Säure auf 75°.

Die Säure schmilzt im wasserhaltigen Zustand bei 90—91°. Die getrocknete, aus Chloroform umkrystallisirte Säure schmilzt bei 94—95°. Durch eine Analyse wurde ihre Zusammensetzung festgestellt:

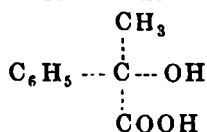
0.1455 g über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Säure verloren bei 75° 0.0074 g H<sub>2</sub>O, berechnet 5.09 pCt. H<sub>2</sub>O,

0.1218 g bei 75° getrocknete Säure lieferten 0.2900 g CO<sub>2</sub>, berechnet 64.94 pCt. C, und 0.0686 g H<sub>2</sub>O, berechnet 6.25 pCt. H.

Die Formel C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O verlangt 5.14 pCt. H<sub>2</sub>O; die Formel C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> verlangt 65.06 pCt. C, 6.02 pCt. H.

Wird die Lösung des in heissem Wasser ziemlich leicht löslichen Kalksalzes meiner Säure auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft und dann abgekühlt, so erstarrt sie zu einem Brei kleiner Krystalle.

Meine Säure besitzt also die Eigenschaften der Atrolactinsäure von Fittig und Wurster<sup>2)</sup> und ist mit derselben identisch. In Uebereinstimmung mit Ladenburg und Rügheimer<sup>3)</sup> und mit Fittig<sup>4)</sup> finde ich, dass der Atrolactinsäure<sup>5)</sup> die Constitutionsformel



zukommt.

Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Condensation einer fetten Ketonsäure mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff hat mich veranlasst, die Reaction bei einer grösseren Anzahl hierherge-

1) Die Säure erstarrt erst nach langer Zeit. Ich habe nur wenig davon erhalten und sie deshalb noch nicht erkannt.

2) Ann. Chem. Pharm. Bd. 195, 154.

3) Diese Berichte XIII, 378. Rügheimer, diese Berichte XIV, 446.

4) Ann. Chem. Pharm. Bd. 206, 24.

5) Diese Berichte XIV, 285 und 380. Nachdem die mitgetheilten Resultate gewonnen waren, theilte mir Hr. Spiegel mit, dass er aus dem Acetophenoncyanhydrin Atrolactinsäure gewonnen habe.

höriger Säuren, wie Glyoxylsäure<sup>1)</sup>, Mesoxalsäure u. s. w. zu studiren und behalte ich mir Mittheilung vor. Interesse dürfte vielleicht die Angabe haben, dass die Tribrombrenztraubensäure<sup>2)</sup> weder mit Benzol noch mit Toluol in Reaction tritt, während die Mesoxalsäure leicht die Elemente des Toluols aufnimmt. Es scheint dieser Umstand darauf hinzudeuten, dass die Tribrombrenztraubensäure, welche bekanntlich mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, das Wasser ziemlich fest bindet (vielleicht eine der Isotrichlorglycerinsäure von Claisen und Antweiler<sup>3)</sup> entsprechende gebromte Säure ist), was bei der Mesoxalsäure, welche ein Molekül Krystallwasser bindet, nicht in eben dem Grade der Fall sein mag.

München, den 21. Mai 1881.

**227. Werner Kelbe: Ueber das Vorkommen eines aromatischen Kohlenwasserstoffs der Reihe  $C_{11}H_{16}$  in der Harzessenz.**

Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Schluss einer der Gesellschaft im vorigen Jahre vorgelegten Mittheilung „über ein im leichten Harzöl vorkommendes neues Cymol“<sup>4)</sup> sprach ich die Vermuthung aus, dass im Harzöl ausser dem von Walter und Pelletier darin aufgefundenen Cumol und dem Cymol, welches später als Metaisopropyltoluol erkannt wurde, noch andere aromatische Kohlenwasserstoffe vorkommen.

Nachdem dieser Fingerzeig einmal gegeben war, war es nicht mehr schwer, die im Harzöl wirklich vorkommenden aromatischen Kohlenwasserstoffe aufzufinden. So bin ich heute wieder in der angenehmen Lage, über die Existenz eines aromatischen Kohlenwasserstoffs der Reihe  $C_{11}H_{16}$  in der Harzessenz berichten zu können.

Ich habe denselben aus dem von etwa 190—200° siedenden Theil der nach früheren Angaben gereinigten Harzessenz so dargestellt, wie

<sup>1)</sup> Die Glyoxylsäure zeigt das Verhalten eines Aldehyds, denn sie condensirt sich mit Benzol zu einer bei 145° schmelzenden Säure, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der von Jena (diese Berichte III, 416) und von Symons und Zincke (Ann. Chem. Pharm. 171, 117) beschriebenen Diphenyllessigsäure besitzt. Die Glyoxylsäure verhält sich also der Regel von Baeyer gemäss. Dass sie sich nicht mit Benzol zu Mandelsäure vereinigt, erklärt die von mir gefundene Thatsache, dass die Mandelsäure mit Benzol Condensation zeigt.

<sup>2)</sup> Die Tribrombrenztraubensäure verhält sich beim Erhitzen z. B. mit Resorcin anscheinend wie die Dibrombrenztraubensäure. Auch die Brenztraubensäure liefert beim Erhitzen mit Resorcin ein Condensationsprodukt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 1935.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 1160.