

### 390. C. Böttinger: Einführung von Phenolen in fette Ketonsäuren.

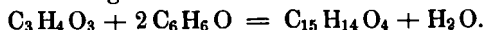
(Eingegangen am 13. August.)

Vor etwas über zwei Jahren (diese Berichte XIV, 1595) habe ich in einer Anmerkung zu einem in diesen Berichten veröffentlichten Aufsätze angegeben, dass es mir gelungen sei, Condensationsprodukte der Brenztraubensäure mit Phenolen zu gewinnen. Obgleich ich seitdem nicht in der Lage war, viel Beobachtungsmaterial zu sammeln, möchte ich doch nicht versäumen, die gewonnenen Resultate der Gesellschaft zu unterbreiten, in der Hoffnung, mir dadurch das ungeschmälerte Recht der Weiterarbeit zu sichern.

Die Brenztraubensäure condensirt sich wie der Aldehyd der Essigsäure in concentrirter Schwefelsäure ungemein leicht mit Phenolen. Unter diesen Bedingungen condensirt sich die Erstere ebenfalls leicht mit Anisol und den Aethern anderer Phenole, weniger leicht mit Acetylphenol oder Phenolcarbonsäuren, z. B. Gallussäure, woran vielleicht die saure Natur der auf einander wirkenden Stoffe <sup>1)</sup> schuld sein mag, denn der Gallussäureäthyläther condensirt etwas leichter wie die Gallussäure; sie unterscheidet sich scharf vom Acetessigäther <sup>2)</sup>, welcher weder mit Phenol noch mit Pyrogallol zu Condensationsprodukten zusammentritt. Die gewonnenen Stoffe krystallisiren nicht, besitzen demnach Eigenschaften, welche dem Chemiker nicht besonders angenehm sind, beanspruchen aber besonderes Interesse.

#### 1. Brenztraubensäure und Phenol-Diphenopropionsäure.

Zur Darstellung des Condensationsproduktes wird unter stetem Umschütteln Phenol in kleinen Antheilen in die mit einer Kältemischung stark abgekühlte Lösung der Brenztraubensäure in concentrirter Schwefelsäure eingetragen, die dunkelrothe Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen, hernach auf Eis gegossen, wodurch das Condensationsprodukt abgeschieden wird. Die Condensation erfolgt nahezu im Sinne der Gleichung:



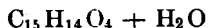
Das weisse Produkt ist körniger, aber nicht eigentlich krystallinischer Beschaffenheit, löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Aceton und in Essigäther, krystallisirt jedoch nicht aus diesen Flüssigkeiten, ist unlöslich in heissem Benzol oder in Chloroform, hält diese Körper

<sup>1)</sup> Die concentrirte Schwefelsäure scheint als Säure nicht in Betracht zu kommen.

<sup>2)</sup> Keton? Siehe auch Geuther Ann. Chem. Pharm. 219, 119.

aber hartnäckig zurück. In Aether löst es sich nicht, verflüssigt sich aber in Berührung mit demselben oder mit seinen Dämpfen. In wässrigen Alkalien und in Ammoniak löst sich der Körper leicht auf. Säuren scheiden den Stoff aus diesen Lösungen in Form einer leimartigen Gallerte, welche auf's Filter gebracht wochenlang diese Beschaffenheit beibehält, endlich aber zu einem Pulver zerfällt. Der Körper färbt sich beim Stehen über Schwefelsäure oberflächlich roth, verliert diese Färbung aber wieder beim Stehen an der Luft. Er röthet sich ebenfalls bei nur schwachem Erhitzen, schmilzt noch nicht bei  $268^{\circ}$ , sondern verkohlt in höherer Temperatur unter Entbindung von weissen und mehr gelben Dämpfen, welche beim Abkühlen etwas eines krystallinischen, in Aether löslichen Stoffs abscheiden, der in Wasser unlöslich zu sein scheint, denn die wässrige Lösung liefert auf Zusatz von Eisenchlorid nur minimale Spuren von Bläuung.

Den analytischen Bestimmungen nach will es scheinen, als wenn der über Schwefelsäure getrocknete Stoff nach der Formel



zusammengesetzt wäre; dieselbe würde 65.21 pCt. Kohlenstoff und 5.8 pCt. Wasserstoff verlangen.

0.237 g Substanz lieferten 0.5631 g Kohlensäure entsprechend 64.8 pCt. Kohlenstoff und 0.1196 g Wasser entsprechend 5.61 pCt. Wasserstoff.

0.1894 g Substanz lieferten 0.4548 g Kohlensäure entsprechend 65.5 pCt. Kohlenstoff und 0.0920 g Wasser entsprechend 5.4 pCt. Wasserstoff.

0.1753 g Substanz lieferten 0.4251 g Kohlensäure entsprechend 66.09 pCt. Kohlenstoff und 0.0815 g Wasser entsprechend 5.16 pCt. Wasserstoff.

Die analysirten Stoffe entstammten Material verschiedener Darstellung und waren mannigfaltigen Reinigungsprocedures unterworfen worden.

#### Baryumsalz.

Versetzt man die Lösung des Condensationsproduktes, welches ich Diphenopropionsäure nennen will, in wässrigem Ammoniak mit Chlorbaryum, so entsteht ein durchaus amorpher, in kaltem und warmem Wasser etwas löslicher weisser Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, bei  $120^{\circ}$  getrocknet und analysirt.

0.3585 g Substanz lieferten 0.1293 g  $\text{BaSO}_4$  entspr. 21.2 pCt. Baryum.

Berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BaO}_4$ : 21.04 pCt. Baryum.

## Kalksalz.

Ganz so wie das Baryumsalz wurde auch das Kalksalz der Diphenopropionsäure bereitet. Dasselbe ist weiss, völlig amorph, in kaltem und warmem Wasser schwer löslich. Der Kalkgehalt des Salzes entspricht der Formel  $C_{15}H_{13}CaO_4$ , welche 7.22 pC. Calcium verlangt. In dem bei  $130^0$  getrockneten Salz wurden 7.26 pCt. Calcium gefunden, denn 0.2604 g Substanz lieferten 0.0643 g  $CaSO_4$ .

Das Silber- und Bleisalz der Diphenopropionsäure sind weisse, amorphe, in Wasser nicht lösliche Niederschläge.

## Verhalten gegen concentrirte Salzsäure.

Wird die Diphenopropionsäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $220^0$  erhitzt, so wird sie unter Kohlensäureabgabe zersetzt. Nach dem Erkalten der Röhre ist die Salzsäure ein wenig geröthet, enthält aber fast nichts gelöst; die darin befindliche, scheinbar geschmolzene, schwarze Masse löst sich nicht in Wasser.

## Dibromdiphenopropionsäure.

Die Diphenopropionsäure lässt sich leicht bromiren. Zu dem Ende trägt man sie in Chloroform ein, setzt Brom in reichlichem Ueberschusse aber nur ganz allmählich und unter stetem Zerreiben des zusammenbackenden Stoffs zu und lässt mehrere Stunden stehen. Der erzeugte Körper wird hernach von der Flüssigkeit getrennt, zunächst mit Chloroform, nach dem Trocknen (Abblasen) unter Zusatz von etwas schwefliger Säure, mit Wasser gewaschen. Getrocknet bildet er ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches, lichtgelbes, nicht krystallisirbares, electrisches Pulver, welches, wie die Analyse ergab, 38.02 pCt. Brom enthält, da 0.3168 g Substanz 0.2829 g Bromsilber lieferten, folglich der Formel  $C_{15}H_{12}Br_2O_4$  entsprechend zusammengesetzt ist, denn diese verlangt 38.48 pCt. Brom. Wird die Dibromdiphenopropionsäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $230^0$  erhitzt, so verliert sie Brom und Kohlensäure und verwandelt sich in eine schwarze Substanz. Nach meiner Ansicht <sup>1)</sup>, die sich auf

<sup>1)</sup> Anm. Die Brenztraubensäure liefert mit Pyrogallol einen in Wasser und Essigäther mit rother Farbe löslichen Stoff, welcher von Alkalien mit intensiv blauer Farbe aufgenommen wird und sich in der wässrigen Lösung allmählich von selbst in eine braune Substanz verwandelt, die sich zumal in kaltem Wasser nur mehr wenig löst. Diese Substanz lässt sich bromiren und acetyliren. Das Bromderivat enthält auf 15 Kohlenstoffatome 2 Atome Brom, das Acetylderivat, welches in kalter Sodalösung erst nach längerem Stehen, in warmer Soda und in Alkalien leicht löslich ist, 3 Acetylgruppen. Das Acetylderivat nimmt bei sehr energischem Bromiren, ohne Acetyl abzuspalten,

weitere, hier nicht zu besprechende Beobachtungen stützt, dürfte das Brom in die Methylgruppe eingetreten sein.

#### Acetyldiphenopropionsäure.

Die Diphenopropionsäure erhitzt sich in Berührung mit Essigsäureanhydrid so stark, dass unter Umständen Aufkochen erfolgt. Die Reaktion wird durch mehrstündiges Erhitzen der Substanzen auf 100° beendet. Das Produkt derselben wurde mit Wasser ausgefällt, damit gewaschen — die feinen Theile schweben wochenlang in dem Wasser und trüben dasselbe milchartig —, in Essigäther gelöst und mit Benzol gefällt. Es bildet eine graugelbe, nicht krystallinische Substanz, welche sich leicht in Aceton, schwer in Chloroform löst. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.2234 g Substanz lieferten 0.5708 g Kohlensäure entsprechend 66.7 pCt. Kohlenstoff und 0.1082 g Wasser entsprechend 5.15 pCt. Wasserstoff.

0.5065 g Substanz lieferten 0.1582 g  $Mg_2P_2O_7$  entsprechend 24.2 pCt. Acetyl.

Der Formel  $C_{15}H_{12}Ac_2O_4$  entsprechen die Werthe:

C = 66.66 pCt., H = 5.26 pCt., Ac = 24.8 pCt.

Die Acetyldiphenopropionsäure löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und in Ammoniak auf. Durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum entsteht das weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Baryumsalz. Das bei 120° getrocknete Salz wurde analysirt.

0.3488 g Substanz lieferten 0.099 g  $BaSO_4$  entsprechend 16.69 pCt. Baryum.

Berechnet für  $C_{15}H_{11}Ac_2BaO_4$ : 16.72 pCt. Baryum.

#### Acetodibromdiphenopropionsäure.

Zur Bereitung dieser Substanz wurde die Acetodiphenopropionsäure in Chloroform suspendirt und unter gelindem Erhitzen mit Brom behandelt. Das in der vorhin schon beschriebenen Weise gereinigte, in Wasser unlösliche Bromprodukt ist schwach gelb gefärbt. In Be-

zwischen 2 und 3 Atome Brom auf. Diese Bromkörper verlieren beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220° alles Brom, Kohlensäure und werden in schwarze, kohleähnliche Substanzen umgewandelt. Uebrigens liefert Tribrompyrogallol unter denselben Umständen auch einen schwarzen Stoff. Die schwarzen Stoffe, auch die, welche sich aus Protocatechusäure und Tannin gewinnen lassen, gleichen einander nur äusserlich; sie besitzen verschiedene Zusammensetzung. Manche lassen sich bromiren.

Nach Haiss (diese Berichte XV, 1478) nimmt unter denselben Bedingungen die Ditolypropionsäure nur 1 Atom Brom auf.

rührung mit Ammoniak färbt es sich wie die nicht acetylierte Verbindung zunächst violett, dann schmutzig und geht in Lösung, welche auf Zusatz von Chlorbaryum eine amorphe, auch in verdünnter Essigsäure nicht ganz leicht lösliche, weisse Fällung abscheidet. Das getrocknete Bromprodukt enthält 31.6 pCt. Brom, denn 0.2738 g Substanz lieferten 0.1968 g AgBr, ist also entsprechend der Formel  $C_{15}H_{10}Br_2Ac_2O_4$ , welche 32 pCt. Brom verlangt, zusammengesetzt. Die Acetylgruppen wurden qualitativ nachgewiesen.

Worms a. Rh., den 12. August 1883.

### 391. Emil Friedländer: Ueber einige Derivate des $\alpha$ - und $\beta$ -Naphthols.

(Eingegangen am 13. August.)

Unter den einwerthigen Phenolen tauschen namentlich die beiden Naphthole ihr Hydroxyl leicht gegen Amid oder auch ein substituirtes Amid aus.

Sie werden beim Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak wenigstens ganz überwiegend in die zustehenden primären Amine verwandelt, aber auch Ammoniak allein veranlasst diese Metamorphose. Das Chlorzink-Ammoniak bewirkt sogar in vorherrschender Weise eine weitere Reaction, beziehungsweise die Bildung des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dinaphtylamins.

Durch Einwirkung von Chlorzink-Anilin, auch von Anilin allein oder von salzsaurem Anilin auf  $\beta$ -Naphthol ist das Phenyl- $\beta$ -naphtylamin dargestellt worden. Dagegen liegen über die sinnverwandte Gewinnung der entsprechenden  $\alpha$ -Naphthylverbindung, ebenso über die verschiedenen Tolylnaphtylamine noch keine ausführlichen Mittheilungen vor.

Auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz habe ich die hier befindliche Lücke auszufüllen versucht. Weiter reihen sich an, Versuche über die Spaltung naphthylhaltiger, sekundärer Amine durch concentrirte Salzsäure.

Bei der Darstellung der sekundären Amine benutzte ich als wasserentziehendes Mittel Chlorcalcium. Dasselbe empfiehlt sich, nach mehrfacher Erfahrung im hiesigen Laboratorium, durch besonders glatte Reactionen.

Uebrigens sind die sekundären Amine, um über den Einfluss des Chlorcalciums bei deren Bildung eine genaue Vorstellung zu erhalten, auch ohne Weiteres aus den Naphtholen und Basen dargestellt worden. In ein Paar Fällen wurden nicht die Basen selbst, sondern ihre Salzsäureverbindungen angewandt.