

Die Fortsetzung dieser Untersuchung wird es mir hoffentlich ermöglichen, die Constitution der vorstehend beschriebenen Verbindungen und namentlich einen etwaigen Zusammenhang derselben mit dem Naphtalin genauer festzustellen.

Berlin, Org. Laborat. d. techn. Hochschule.

### 232. C. Liebermann und S. Kleemann: Ueber Methylpropylessigsäure.

(Eingegangen am 16. April.)

Die Capronsäure, welche Scheibler und der Eine von uns<sup>1)</sup> bei der Reduktion des Saccharins mit HJ erhielten, haben dieselben bis auf eine geringe Verschiedenheit im Bleisalz mit derjenigen Capronsäure identificirt, welche Saytzeff<sup>2)</sup> als Methylpropylessigsäure bezeichnet hat. Sowohl wegen des kleinen Unterschiedes im Bleisalz, als weil Saytzeff zu der Constitutionserkenntniss seiner Säure auf einem immerhin etwas weiteren Wege gelangt, schien es uns wünschenswerth, zum Vergleich Methylnormalpropylessigsäure aus dem Acetessigester darzustellen. Auf diesem jetzt so viel betretenen Wege ist diese Verbindung sonderbarer Weise bisher nicht dargestellt worden. Das Resultat entsprach durchaus der Erwartung. Die Säure aus Acetessigester wurde mit der aus Saccharin dargestellten wie mit der von Saytzeff beschriebenen und mit derjenigen identisch befunden, welche Kelbe<sup>3)</sup> und Warth aus Harzölen extrahirten.

Acetessigester wurde zuerst in der üblichen Weise in Methylacetessigester verwandelt und dieser, nachdem er durch Trocknen mit Natriumsulfat und Fractioniren gereinigt worden war, mit den molecularen Mengen Normalpropyljodür und Natriumalkoholat 6 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Die Hauptmenge des Alkohols wurde aus dem Reaktionsgemisch abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegossen und das gelbbraun gefärbte Oel abgehoben. Aus der wässerigen Flüssigkeit liessen sich durch Extraktion mit Aether noch erhebliche Mengen des Esters gewinnen. Nach dem Trocknen des Oeles mittelst Natriumsulfat ging es grösstentheils zwischen 210 und 216° über. Aus dieser Fraktion wurde reiner Methylnormalpropylacetessigester durch erneute Destillation als bei 214° siedende, farblose, dem

<sup>1)</sup> Liebermann und Scheibler, diese Berichte XVI, 1821.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen Bd. 193, 354.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 308.

Acetessigester ähnliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.9585 bei 15° erhalten. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$
C	64.58	64.52 pCt.
H	9.66	9.67 »

Aus 160 g methylirten Acetessigesters erhielten wir 120 g der zwischen 210 und 216° siedenden, zur weiteren Verarbeitung geeigneten Fraktion des Methylpropylacetessigesters.

Die Verseifung des Esters wurde durch vierstündiges Erhitzen desselben mit einem Brei von Kali, Wasser und Alkohol (10 Th. Ester, 20 Th. Kali, 3 Th. Wasser, 3 Th. Alkohol) erzielt. Das erstarrte Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von etwas unzersetztem Ester und einer unbedeutenden Menge eines am Geruch erkennbaren Ketons mit Aether ausgezogen und mit Schwefelsäure neutralisirt. Die rohe Methylpropylelessigsäure erscheint dann als braunes Oel an der Oberfläche, bleibt aber zum Theil auch gelöst. Die schwefelsaure Lösung wird daher wiederholt mit Aether extrahirt und das nach dem Verjagen des Aethers bleibende Oel mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat geht die Methylpropylelessigsäure fast vollständig zwischen 193 und 194° über.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$
C	61.88	62.07 pCt.
H	10.16	10.34 »

Das specifische Gewicht wurde bei 15° und bezogen auf Wasser von 0° zu 0.9286 gefunden. Für 25° berechnet sich hieraus unter Benutzung des von Saytzeff angegebenen Ausdehnungscoefficienten 0.00075 für 1° die Zahl 0.9217, welche mit den Angaben über das specifische Gewicht der aus Saccharin erhaltenen Säure (0.9231), wie derjenigen von Saytzeff (0.9227) genügend übereinstimmt.

Von Interesse schien es uns, das Verhalten der Methylpropylelessigsäure zum polarisirten Lichte zu prüfen, da sie, wie alle durch zwei verschiedene Alkyle disubstituirten Acetessigester und Essigsäuren ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. In dieser Richtung scheinen bisher nur wenig Versuche gemacht worden zu sein. Wir haben deshalb ausser der Methylpropylelessigsäure auch Methyläthyl-essigsäure, Methyläthylacetessigester, Methylpropylacetessigester und das aus Saccharin gewonnene Caprolacton auf ihr Verhalten im polarisirten Licht untersucht, aber bei keiner dieser Verbindungen eine Ablenkung beobachtet.

Enso wie früher hervorgehoben, zersetzt auch die aus dem Acetessigester dargestellte Methylpropylelessigsäure die Carbonate nur sehr schwer.

Methylpropylessigsäures Silber.  $C_6H_{11}O_2Ag$ . Die Säure verhält sich ganz wie die Capronsäure aus Saccharin. Das Ammoniak-salz der Säure giebt mit Silberlösung einen weissen, lichtbeständigen, käsigen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung der Methylpropylessigsäure fällt  $AgNO_3$  nicht. Entfernt man nach dem Zusatz der Silberlösung das Ammoniak durch vorsichtiges Erhitzen oder durch längeres Stehen der Lösung über Schwefelsäure, so scheidet sich das Silbersalz in glänzenden, weissen Nadeln aus. Sie wurden zur Analyse bei  $90^0$  getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$
Ag	48.64	48.43 pCt.

Methylpropylessigsäures Blei. Auch beim Bleisalz wurde das von Liebermann und Scheibler an der aus Saccharin erhaltenen Capronsäure beobachtete Verhalten bestätigt gefunden. Kocht man die Säure mit aufgeschlammtem, kohle-sauren Blei längere Zeit am Rückflusskühler, so bildet sich unter langsamer Kohlensäure-entwicklung das Bleisalz, von dem ein Theil sich im Wasser löst, während ein anderer Theil beim Bleicarbonat zurückbleibt. Man extrahirt daher zweckmässig den Rückstand mit etwas Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fällt beim Verdünnen mit Wasser das Bleisalz als schweres Oel zu Boden. In absolutem Aether ist dasselbe löslich. Die wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung des Bleisalzes scheidet beim Verdunsten das Bleisalz meistens ölig ab. Nur zweimal gelang es uns, kleine Mengen desselben krystallisirt zu erhalten. Das eine Mal erschien es dabei in den von Liebermann und Scheibler an ihrem Bleisalz beobachteten rhombischen Täfelchen, das andere Mal in Krystallnadeln, wie sie Saytzeff schildert. Die Krystalle zeigten den früher beobachteten Schmelzpunkt  $43^0$ . Zur Analyse reichte ihre Menge nicht aus.

Das Zinksalz scheidet sich beim Stehen einer concentrirten wässrigen Lösung in Oeltröpfchen aus, die bald zu Krystallwarzen erstarren, und deren Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit den Angaben von Kelbe und Warth bei  $72^0$  lag. Auch das Kalksalz verhält sich den Angaben dieser Chemiker ganz entsprechend. Beim Eindampfen seiner Lösung bei etwa  $50^0$  scheidet es zähe amorphe Häute ab. Die von letzteren befreite concentrirte Lösung krystallisirt aber unter dem Exsiccator in hübschen strahligen, seideglänzenden Nadeln, welche auch den von Kelbe und Warth ermittelten Krystallwasser-gehalt besitzen.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 2\frac{1}{2}aq$
$H_2O$	13.86	14.28 pCt.
im entwässerten Salz		
Ca	14.58	14.82 »

Genau dasselbe sehr charakteristische Verhalten zeigte das Kalksalz der aus Saccharin gewonnenen Methylpropylessigsäure. — Das Verhalten der Lösung der Methylpropylessigsäure in Ammoniak gegen Kupfer-, Quecksilber- und Eisenlösung fanden wir mit den darüber von Saytzeff gemachten Angaben ganz übereinstimmend.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

### 233. A. Michaelis u. H. v. Soden: Ueber Nitro- und Amido-triphenylphosphinoxid.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. April.)

Von den zahlreichen Derivaten des Triphenylphosphins erschienen uns die Nitro- und Amidoderivate besonderes Interesse zu beanspruchen, um so mehr, als derartige Körper in der Fettreihe nicht so leicht darstellbar sein dürften.

Trägt man Triphenylphosphin (durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von 1 Mol. Phosphorchlorür und 3 Mol. Chlorbenzol<sup>1)</sup>, das mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt war, erhalten) in rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich unter Erwärmen leicht auf. Gießt man diese Lösung in kaltes Wasser, so scheidet sich eine hellgelbe, anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse ab, die nach dem Abpressen und Trocknen beim Erhitzen im Röhrchen rothe Dämpfe entwickelt und dann lebhaft verpufft. Diese Substanz erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von Triphenylphosphinnitrat  $(C_6H_5)_3P(NO_3)_2$  und Triphenylphosphinhydroxyd  $(C_6H_5)_3P(OH)_2$  und ging beim Liegen an der Luft vollständig in letzteres über. Das Nitrat erhält man reiner durch Eindampfen der Lösung von Triphenylphosphin in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade als gelbe krystallinische Masse, die sehr

<sup>1)</sup> Chlorbenzol reagirt ähnlich wie Brombenzol mit Phosphorchlorür und Natrium. Neuerlichst ausgeführte, aber noch nicht abgeschlossene Versuche mit Benzylchlorid ergaben, dass sich dieses ebenfalls mit den genannten Substanzen, wenn auch weniger reaktionsfähig zeigt. Mit Arsenchlorür, Benzylchlorid (mit Aether verdünnt) und Natrium erhält man eine Reihe schön krystallisirender Verbindungen, die, wie es scheint Dibenzylarsenverbindungen und dadurch interessant sind, dass sie sich ganz anders wie die isomeren Ditolyarsenverbindungen verhalten. Auch Tetrabenzylarsoniumchlorid lässt sich auf ähnliche Weise darstellen.