

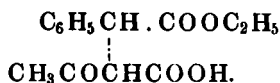
157. A. Weltner: Ueber die Einwirkung von Phenylbromessigsäure auf Acetessigäther. II. Derivate der Phenylacetbernsteinsäure.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

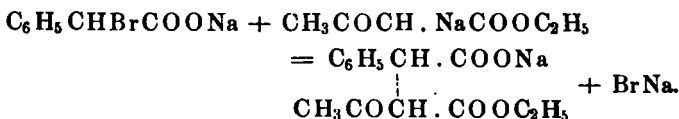
(Eingegangen am 12. März.)

Als Fortsetzung meiner, in diesen Berichten XVII, 66 gebrachten Mittheilung, gebe ich im Folgenden die Beschreibung einiger Derivate und Reactionen des dort erwähnten Phenylacetbernsteinsäureäthers, welcher durch Einwirkung von Phenylbromessigäther auf Natracetessigäther gewonnen wurde.

Neben diesem neutralen Aether entsteht, wie ich auch schon früher erwähnte, ein saurer Phenylacetbernsteinsäureäther, welcher bei 132.5⁰ schmilzt; Salze dieses Aethers habe ich nicht dargestellt, dieselben scheinen in Lösung wenig beständig zu sein, schon beim Lösen des Aethers in heissem Barytwasser tritt Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung und Bildung der beschriebenen Ketonsäure ein. Diese letztere findet auch beim Erhitzen des sauren Aethers statt, es entsteht der Aethyläther jener Ketonsäure C₁₁H₁₂O₃ (der Phenylälvulinsäure), welcher auf diese Weise als farbloses Oel erhalten wurde.¹⁾ Die leichte Abspaltung von Kohlensäure kennzeichnet diesen sauren Aether als Derivat der Acetessigsäure, es kommt ihm folgende Constitution zu:



Den zweiten theoretisch möglichen sauren Phenylacetbernsteinsäureäther erhält man durch Einwirkung von phenylbromessigsäurem Natrium auf Natracetessigäther:



Zur Darstellung dieses Aethers wurde Phenylbromessigsäure mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung zusammengebracht; das Natriumsalz der Säure schied sich aus, ging aber wieder in Lösung als die entsprechende Menge Natracetessigäther zugesetzt wurde. Beim Erwärmen erfolgte die Abscheidung von Bromnatrium. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde Wasser zugegeben, unveränderter Acetessigäther mit Aether aufgenommen und

¹⁾ Der Methyläther ist fest, er schmilzt bei 71⁰ und bildet kleine, anscheinend monocline Krystalle.

aus der wässrigen Lösung der saure Aether durch Salzsäure als gelbes bald fest werdendes Oel ausgeschieden.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser konnte das Produkt gereinigt werden und wurde in Form weisser perlmutterglänzender Blättchen erhalten; dieselben schmelzen bei 128° und sind in Alkohol und Aether leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₆ O ₅
C	63.31	63.63 pCt.
H	6.43	6.66 »

Aus diesem Aether lassen sich leicht Salze darstellen, dieselben sind beständig. Das Silbersalz C₁₄H₁₅O₅Ag, durch Umsetzung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhalten und aus Wasser umkrystallisirt, bildet weisse körnige Kryställchen.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₅ O ₅ Ag
Ag	29.06	29.10 pCt.

Im Gegensatz zu dem isomeren ist dieser Aether beständig, durch Erhitzen bis auf 200° konnte keine Kohlensäureabspaltung erzielt werden. Mit Barythydrat gekocht, liefert er Phenylävalinsäure (Keton-säure).

Die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Phenylacetbernsteinsäureäther liefert, wie es theoretisch vorauszusehen war, eine Lactonsäure



Zu deren Gewinnung wurde der neutrale Aether in alkoholischer Lösung andauernd mit Natriumamalgam behandelt, wobei Temperaturerhöhung vermieden und die Lösung durch Essigsäurezusatz immer schwach alkalisch erhalten wurde. Sodann wurde der Alkohol abdestillirt und durch Salzsäure die Lactonsäure als Oel ausgefällt. Da es wahrscheinlich war, dass während der Reaction theilweise Verseifung und Zersetzung der Phenylacetbernsteinsäure unter Bildung von Phenylävalinsäure stattgefunden hatte, musste man in obigem ölförmigen Produkt das Reductionsprodukt der letzteren, das Phenylvalerolacton voraussetzen; dieses wurde entfernt, indem man das Oel mit einer Lösung von Kaliumcarbonat behandelte und das dabei unverändert bleibende Lacton mit Aether auszog. Die wässrige Lösung liess dann bei Säurezusatz die Lactonsäure in weissen Flocken ausfallen; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde diese gereinigt und lieferte dann quadratische Blättchen, welche bei 167.5° schmolzen.

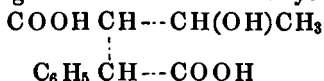
	Gefunden		Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O ₄
C	65.04	65.40	65.45 pCt.
H	5.93	5.76	5.45 »

Das Bariumsalz der Lactonsäure, mit Bariumcarbonat dargestellt, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, durch Umsetzung mit Silbernitrat liefert es ein in Wasser leicht lösliches Silbersalz.

Das Calciumsalz, mit frischgefälltem Calciumcarbonat gewonnen, wird beim Eindampfen der wässerigen Lösung in krystallinischen Krusten gewonnen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_4Ca$
C	8.59	8.37 pCt.

Beim Kochen mit Alkalien, Baryhydrat oder Kalkmilch geht die Lactonsäure allmählig in die zweibasische Oxysäure



über. Neutralisirt man den Ueberschuss des Alkalis mit Schwefelsäure oder entfernt mit Kohlensäure überschüssiges Baryt oder Kalkhydrat und kocht dann, so tritt, indem sich freies Alkali und das Salz der einbasischen Lactonsäure bildet, wieder alkalische Reaction ein, wird von Neuem das freie Alkali gesättigt, so tritt nach kurzem Erwärmen abermals alkalische Reaction ein und man kann auf diese Weise die Salze der zweibasischen Oxysäure in die Salze der einbasischen Lactonsäure überführen, die ersteren sind in wässriger Lösung nur bei Ueberschuss von Basen beständig. Dieselbe Erscheinung beobachtete Roser schon bei anderen Lactonsäuren — bei Terebinsäure und Terebilensäure¹⁾ und bei Phtalid- β -propionsäure²⁾.

Durch Fällung lassen sich Salze der zweibasischen Säuren darstellen, so erhielt ich das Silbersalz durch Umsetzung des Kalksalzes, aus dessen Lösung der Kalküberschuss mit Kohlensäure entfernt war, mit salpetersaurem Silber, es fällt flockig aus.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$
Ag	47.20	47.78 pCt.

Sowohl aus dem Phenylacetbernsteinsäureäther als auch aus der Phenyllävulinsäure lassen sich Phenylhydrazinderivate erhalten, welche die Ketonnatur jener Verbindungen erkennen lassen; das Sauerstoffatom des Carbonyls wird gegen einen zweiwerthigen Hydrazinrest ausgetauscht.

Beim Aufkochen einer alkoholischen Lösung des Phenylacetbernsteinsäureäthers mit essigsäurem Phenylhydrazin fällt das Reaktionsprodukt in glänzenden, dünnen Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 149° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_4$
C	68.55	69.10 pCt.
H	7.17	6.81 »
N	7.87	7.33 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 297.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2773.

Die Phenyllävulinsäure wurde in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin gekocht und das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt. Durch Krystallisation aus verdünnten Alkohol gereinigt besteht die Verbindung aus feinen, verfilzten Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 140° liegt.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂
N	9.78	9.92 pCt.

Beide Hydrazinderivate scheinen sich unter dem Einfluss des Lichtes zu zersetzen, sie färben sich dunkelbraun und werden säbflüssig. — Die erhaltenen Verbindungen entsprechen ganz denjenigen, welche Knorr als Produkt der ersten Reaktionsphase bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigäther und dessen Derivate erhielt.

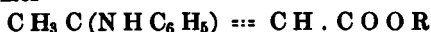
Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Phenylacetsuccinsäureäther.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Ketonensäuren ist noch wenig untersucht, genauer nur die auf Brenztraubensäure, welche Böttinger so interessante Resultate lieferte, sowie die auf Acetessigäther. Legte man die bei dem letzteren gemachten Erfahrungen zu Grunde, so musste man voraussetzen, das Carbonyl der Phenylacetsuccinsäure werde zuerst bei Einwirkung von Ammoniak an der Reaktion theiligt sein, in zweiter Linie war die Möglichkeit einer Amidbildung und drittens einer Ringschliessung in Betracht zu ziehen.

Die Constitution des aus Acetessigäther entstehenden Paramidoacetessigäthers bleibt nach den Untersuchungen von Geuther, Precht, Duisberg und Collie noch unentschieden; man hat die Wahl zwischen den Formeln:

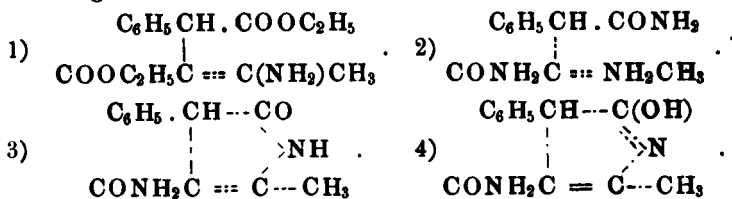
- 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2) = \text{CH} \cdot \text{COOR}$,
- 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}) - \text{CH}_2\text{COOR}$.

Berücksichtigt man, dass Knorr für das entsprechende Anilinderivat die Formel



sehr wahrscheinlich gemacht hat, so gewinnt die Formel 1) an Geltung.

Aus dem Phenylacetbernsteinsäureäther darf man daher folgende Verbindungen erwarten:



Bei der Aufstellung der Formeln 3 und 4 wird die Voraussetzung gemacht, dass die eventuelle Ringschliessung eher zur Bildung eines fünfgliedrigen als eines viergliedrigen Ringes führen werde.

Eine Verbindung der durch Formel 3 oder 4 ausgedrückten Constitution — dieselben stehen zu einander in der Beziehung von Lactam und Lactim — scheint wirklich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylacetbernsteinsäureäther zu entstehen.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak wurde in geschlossenen Röhren vorgenommen, und zwar bei einer Temperatur von 130—140°, welche einige Stunden unterhalten wurde. Der gelbgefärbte Röhreninhalt wurde zur Entfernung des Ammoniaks auf dem Wasserbad erwärmt und die ausgeschiedenen Krystalle, welche auch schon in den Röhren zu beobachten waren, abfiltrirt. Das alkoholische Filtrat hinterlässt beim Eindampfen einen leichtlöslichen Krystallbrei.

Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle sind in Alkohol schwer löslich; aus diesem umkrystallisirt besteht die Verbindung aus stark glänzenden Prismen, welche bei 200° zusammensintern und zwischen 260° und 270° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Aus Essigsäure erhaltene Krystalle schmolzen bei 264°. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O_2$.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	
C	65.93	65.95	65.66 pCt.
H	6.07	6.08	5.55 »
N	12.55		12.96 »

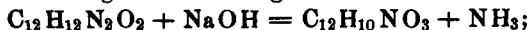
In kalter, verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung langsam auf, wobei Ammoniak frei wird. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung eine Säure krystallinisch aus, diese kann aus verdünntem Alkohol oder kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Sie bildet dann kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 148° schmelzen. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn das schwerlösliche Ammoniakderivat mit Salzsäure gekocht wird, es geht vollständig in Lösung und beim Erkalten krystallisirt die bei 148—149° schmelzende Säure aus.

Die Analyse dieser Verbindung ergab:

	Gefunden			Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3$
	I.	II.	III.	
C	65.37	64.07	64.75	66.35
H	8.86	5.63	5.26	5.66
N		6.69		6.45

Die Analysen stimmen zwar nicht wünschenswerth mit den von der Formel $C_{12}H_{11}NO_3$ verlangten überein, jedoch halte ich es für sicher, dass der Verbindung jene Zusammensetzung zukommt und möchte den Grund für die Differenz der gefundenen und bezeichneten Zahlen in der Schwerverbrennlichkeit der Substanz sehen.

Die Einwirkung von Natronlauge auf das schwerlösliche Ammoniakderivat ist durch folgende Gleichung auszudrücken:



da die neue Verbindung eine Säure ist, darf man annehmen, dass die Gruppe CONH_2 in Carboxyl übergeführt wurde, dann kann jene Gleichung geschrieben werden:



Beim andauernden Kochen mit Barytwasser giebt diese Verbindung Phenyllävulinsäure.

Das neben dem schwerlöslichen Ammoniakderivat entstehende leicht lösliche Produkt war schwer zu reinigen und es ist mir noch nicht gelungen, seine Natur aufzuklären. Die Reinigung gelingt am besten durch Behandeln mit Natronlauge; in dieser löst es sich schon in der Kälte leicht auf und nach einiger Zeit scheidet sich ein schwer lösliches Natriumsalz aus, welches durch Salzsäure zersetzt wurde. Der Niederschlag wurde sodann mit Barythydrat behandelt, wobei eine geringe Menge ungelöst blieb; die wieder abgeschiedene Verbindung wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln, welche bei $128-129^\circ$ schmelzen; in concentrirter Salzsäure löst sie sich mit gelber Farbe auf, durch Barytwasser wird sie beim Kochen unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak zersetzt und liefert Phenyllävulinsäure.

Die Analyse ergab:

C	67.25	66.41 pCt.
H	6.28	6.54 »
N	5.84	5.85 »

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, welche verlangt

C	66.95	H	6.43	N	6.00 pCt.;
---	-------	---	------	---	------------

über die Entstehung einer so zusammengesetzten Verbindung aus dem Phenylacetbernsteinsäureäther kann man jedoch noch keine Rechenschaft geben.

Eine Verallgemeinerung der in Vorstehendem mitgetheilten Reaktionen — Einführung eines Säurerestes in Acetessigäther durch Vermittelung von Salzen an Stelle der bis jetzt angewandten Aether der halogensubstituirten Säuren und Untersuchung der Einwirkung vom Ammoniak auf γ - und δ -Ketonensäuren, welche ich auf Veranlassung von Dr. W. Roser¹⁾ ausführte — ist im hiesigen chemischen Institut in Angriff genommen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2624.