

41. A. Körner: Ueber einige Derivate der Phenyl dibromisobuttersäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXXIV.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Durch die vorläufige Mittheilung des Hrn. P. Raikow¹⁾ im letzten Heft dieser Berichte sehe ich mich genöthigt, kurz die Resultate meiner Arbeit über Phenyl dibromisobuttersäure anzugeben. Ausgangsproduct meiner Versuche war die α -Methylzimmtsäure, welche nach dem Verfahren von Eddeleano dargestellt wurde. Sie zeigt der Hauptmasse nach den Schmelzpunkt 78° . Jedoch habe ich einmal durch Destillation des bei der Darstellung entstehenden öligen Nebenproductes eine etwas höher schmelzende Säure erhalten. Da die Differenz der Schmelzpunkte nur gering war, habe ich dieselbe nicht weiter untersucht. Durch Einwirkung von Brom auf die im Schwefelkohlenstoff gelöste Säure erhielt ich eine bei 137° schmelzende Phenyl dibromisobuttersäure, $C_6H_5CHBrCBr(CH_3)COOH$. Diese gab beim schwachen Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge eine Monobromphenylcrotonsäure, $C_6H_5CBr=C(CH_3)COOH$, vom Schmelzpunkt 124° , welche aus heissem Wasser in verfilzten Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Wasser wird in der Phenyl dibromisobuttersäure ein Bromatom durch Hydroxyl ersetzt und es entsteht ein Phenylbromoxyisobuttersäure vom Schmelzpunkt 148° . Die bromfreie Säure konnte durch Einwirkung von Natriumamalgam bis jetzt nicht erhalten werden. Die Ausbeute ist bei beiden Säuren sehr gering. Als Hauptproduct tritt nämlich in beiden Fällen ein Phenylbrompropylen auf, C_9H_9Br . Es stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche bei 226° unter Zersetzung siedet. Aus diesem wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Kali Phenylallylen dargestellt, $C_6H_5C:CCH_3$. Es ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 185° . Mit Brom liefert es zwei Additionsproducte, ein flüssiges Dibromid, welches bei ca. $250-55^{\circ}$ unter starker Bromwasserstoffentwicklung siedet, und ein festes Tetrabromid vom Schmelzpunkt 75° , welches aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt. Mit Quecksilberchlorid in wässriger Lösung verbindet sich das Phenylallylen sehr langsam zu einer weissen, amorphen Doppelverbindung von der Formel $2C_9H_8HgO_3HgCl_2$. Diese ist der von Kutscherow²⁾ in

¹⁾ P. Raikow, diese Berichte XX. 3396.

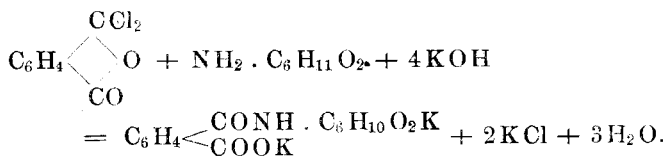
²⁾ Kutscherow, diese Berichte XVII, 13.

der Fettreihe dargestellten Allylenverbindung durchaus analog und liefert beim Erhitzen mit Salzsäure nicht unverändertes Phenylallylen, sondern ein Additionsproduct desselben mit Wasser, das Phenyläthylketon $C_6H_5C:CCH_3 + H_2O = C_6H_5COCH_2CH_3$.

42. Ludwig Reese: Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Leucinphthaloylsäure. Durch die Einwirkung von Alkalien auf Phtalyleucin, welches ich durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid und Leucin gewann, stellte ich die Leucinphthaloylsäure her¹⁾. Ich erhielt dieselbe auch noch auf folgende Weise: Leucin wurde in siedendem absolutem Alkohol suspendirt und alkoholische Kalilauge zugefügt, bis dasselbe völlig gelöst war. Zur kochenden Flüssigkeit wurde dann Phtalylchlorid in wenig mehr als der berechneten Menge zugegeben, worauf sich Chlorkalium sofort abschied. War die Reaction der Lösung nicht mehr alkalisch, so wurde noch alkoholische Kalilauge bis zum Eintritt derselben zugefügt. Die Flüssigkeit wurde dann ungefähr 1 Minute lang gekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich aus derselben concentrisch gruppirte feine Nadelchen des leucinphthaloylsauren Kalis, nur wenig mit phtalsaurem Salz verunreinigt, ab.



Die freie Säure stellte ich durch Abscheiden derselben aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether, nach dessen Verdunsten sie krystallinisch zurückblieb, dar. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr wenig Aether erhielt ich sie rein.

0.3572 g gaben 15.8 cem Stickstoff bei 12^o und 750 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{17}NO_5$	Gefunden
N 5.02	5.17 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 17.