

Ich sehe mich veranlasst auf die Daten der Veröffentlichung um deswillen besonderen Nachdruck zu legen, weil im August d. J.¹⁾ eine die Libellen betreffende Arbeit von Hrn. Dr. Mylius erschienen ist, worin meiner Untersuchung derart gedacht wird, dass ich mich zu einer Reclamation gezwungen sah²⁾, worauf Hr. Dr. Mylius replirte³⁾, meine Arbeit sei ihm nur aus der Tagespresse⁴⁾ bekannt gewesen. Indem ich darauf verzichte, auf die erwähnte Arbeit einzugehen, kann ich doch nicht umhin darauf hinzuweisen, dass sich meine guten Versuchsobjecte 4 Jahre hindurch unverändert erhalten haben, während das Resultat der mit obigen Aetherarten gefüllten Libellen des Hrn. Dr. Mylius, die nach dessen eigener Angabe erst im letzten Winter hergestellt sind, noch zu erwarten ist.

**636. A. Dittrich und C. Paal: Ueber zwei neue
 γ -Ketonsäuren.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

[Eingegangen am 13. December.]

Vor ungefähr 3 Jahren hat der Eine⁵⁾ von uns eine Synthese von Oxythiophen- und Thiophenderivaten aus solchen γ -Ketonsäuren aufgefunden, in denen der Atomcomplex $-\text{CO}-\overset{|}{\text{CH}}-\overset{|}{\text{CH}}-\text{CO}-$ enthalten ist. In der Folge wurden aus der ziemlich beschränkten Zahl der bekannten γ -Ketonsäuren einige auf ihr Verhalten gegen die Sulfide des Phosphors geprüft: So Lävulinsäure, Benzoylisobornsteinsäure und Benzoylpropionsäure [Paal und Kues⁶⁾], α -Methylävulinsäure [Zelinsky⁷⁾], β -Methylävulinsäure [Paal und Püschel⁸⁾],

¹⁾ Zeitschrift für Instrumentenkunde d. J. Augustnummer, S. 267.

²⁾ Deutsche Chemikerzeitung 1888, No. 37.

³⁾ Deutsche Chemikerzeitung 1888, No. 41.

⁴⁾ »Post«, 21. Juni d. J.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 551.

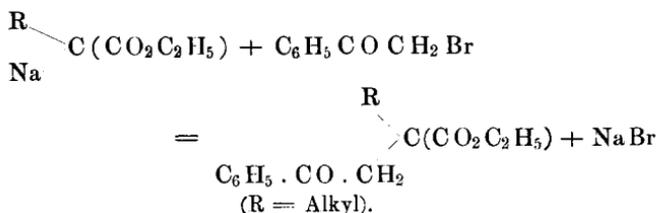
⁶⁾ Diese Berichte XIX, 555, 3141.

⁷⁾ Diese Berichte XX, 2017.

⁸⁾ Diese Berichte XX, 2557.

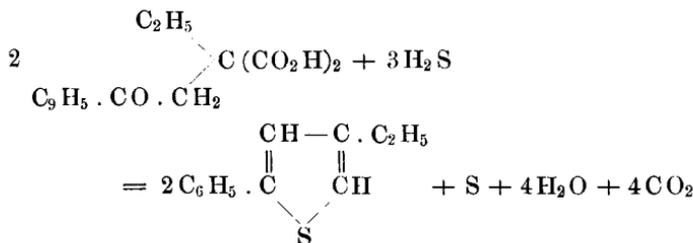
Grünewald¹⁾], α - β -Dimethylävalinsäure [Zelinsky²⁾] und α -Phenylävalinsäure [Paal und Püschel³⁾]. Alle diese Säuren lieferten ohne Ausnahme die entsprechenden Thiophene.

Die schon erwähnte β -Benzoylisobornsteinsäure entsteht, wie C. A. Bischoff⁴⁾ gezeigt hat, durch Einwirkung von Bromacetophenon (Phenacylbromid) auf Natriummalonsäureester. Es war zu erwarten, dass durch Behandlung der Natriumverbindungen von monoalkylsubstituirten Malonsäureestern mit Phenacylbromid eine Reihe neuer Alkylabkömmlinge der Benzoylisobornsteinsäure nach folgender Gleichung entstehen würden:



In der That gelangten wir durch Umsetzung von Natriumäthylmalonsäureester mit Bromacetophenon⁵⁾ zum β -Benzoyl- α -äthylisobornsteinsäureester, aus diesem durch Verseifung zur freien Säure, die beim Erhitzen in β -Benzoyl- α -äthylpropionsäure und Kohlendioxyd zerfällt.

Beim Erhitzen der beiden Ketonsäuren resp. ihrer Natriumsalze mit Phosphorpentasulfid entstand, wie vorauszusehen war, das 1-3-Phenyläthylthiophen.



Leider war die Ausbeute an diesem Körper eine so geringe, dass eine genauere Untersuchung unterbleiben musste.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2585.

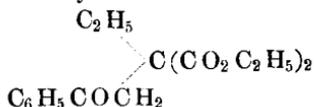
²⁾ V. Meyer, Thiophengruppe, pag. 59 und Diese Berichte XX, 2025.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 1044.

⁵⁾ Ueber die Producte der Einwirkung von Chloraceton auf Natriumäthylmalonsäureester hoffe ich demnächst berichten zu können. P.

β -Benzoyl- α -äthylisobbernsteinsäureäther,



(Phenacyläthylmalonsäureäther).

Wir versuchten Anfangs diesen Ester durch Einwirkung von Bromacetophenon auf die alkoholische Lösung des Natriumäthylmalonsäureesters darzustellen. Das Reactionsproduct stellte ein dickes Oel dar, aus dem sich bei längerem Stehen geringe Mengen eines bromhaltigen Körpers in kleinen Nadeln abschieden. Bei der Verseifung des Oels mit alkoholischem Kali bildete sich, neben geringen Mengen der gesuchten Benzoyläthylisobbernsteinsäure (ungefähr 4—6 pCt. der Theorie), der Hauptmenge nach eine in Wasser leicht lösliche, krystallisirte Säure, ausserdem in nicht unbeträchtlicher Quantität ein in wässrigem, kohlenurem Alkali unlösliches Harz.

Die wasserlösliche Säure krystallisirt aus heissem Benzol in prächtigen, seidenglänzenden flachen Nadeln, die bei 111—112° schmelzen und dabei in Buttersäure und Kohlensäure zerfallen. Die Säure ist mithin identisch mit der Aethylmalonsäure.

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ |
|---|----------|---|
| C | 45.19 | 45.45 pCt. |
| H | 6.03 | 6.06 » |

Die Reaction ist also nur zum geringsten Theil in der erwünschten Weise verlaufen. Weit besser gestaltet sich das Resultat bei Anwendung von Aether statt Alkohol: Die berechnete Menge Natrium (in Drahtform) wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Aether übergossen (4—5fache Menge vom Volum des anzuwendenden Aethylmalonsäureäthers) und dann unter guter Kühlung der Ester in kleinen Antheilen zugegossen. Bald beginnt die Ausscheidung der Natriumverbindung in kleinen weissen Nadelchen. Nach 1—2stündigem Erwärmen ist die Umsetzung beendet. Hierauf wurde das Phenacylbromid eingetragen, wobei zur Mässigung der Reaction, die sich in wenigen Minuten vollzieht, gekühlt werden muss. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung abgehoben, getrocknet und das Lösungsmittel abdestillirt. Der neue Ester hinterbleibt als gelbliches, dickflüssiges Oel von schwach ätherischem Geruch, das sich völlig bromfrei erwies.

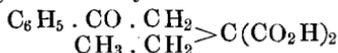
Ganz rein und farblos erhielten wir den Ketonsäureäther durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Benzoyläthylisobbernsteinsäure (s. u.).

Die auf die eine oder andere Art dargestellte Verbindung konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Sie löst sich in den

meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und destillirt, selbst im luftverdünnten Raum, nur unter starker Zersetzung.

| Gefunden | | | |
|-----------------|-----------------------------------|--|----------------------------|
| I. | II. | | Ber. für $C_{17}H_{22}O_5$ |
| Ausgangsproduct | Aus Benzoyläthylisobornsteinsäure | | |
| C 66.36 | 66.42 | | 66.66 pCt. |
| H 7.34 | 7.36 | | 7.19 » |

β -Benzoyl- α -äthylisobornsteinsäure,



(Phenacyläthylmalonsäure).

Trägt man den vorstehend beschriebenen Ester in concentrirtes, überschüssiges alkoholisches Kali ein, so scheidet sich das Kaliumsalz der neuen Ketonsäure nach und nach aus, bis zuletzt die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandelt wird. Die Verseifung wird zweckmässig durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Durch Absaugen und Waschen mit Alkoholäther lässt sich das Reactionsproduct leicht in reinem Zustande erhalten. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich die Säure anfangs in feinen Oeltröpfchen ab, die bald krystallinisch erstarren. Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge enthält noch geringe Mengen des Kaliumsalzes gelöst. Durch Zusatz von Wasser, Verdampfen des überschüssigen Alkohols und Aethers, Filtriren und Ansäuern der alkalischen Lösung gelingt es, die letzten Reste der Säure in Form eines langsam erstarrenden Syrups abzuschneiden, der zur weiteren Reinigung 1—2 Mal mit Sodalösung aufgenommen, filtrirt und wieder gefällt wird.

Die Benzoyläthylisobornsteinsäure ist fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in heissem Wasser und Benzol, leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Chloroform. Aus den meisten Lösungsmitteln krystallisirt sie in Form feiner weisser Nadelchen oder in langgestreckten Blättern. Aus Chloroform-Ligroin scheidet sie sich bei langsamer Verdunstung in ziemlich grossen, kreuzförmig angeordneten vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche aus, die Krystall-Chloroform enthalten und beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit verwittern.

Die Säure schmilzt bei 150° , indem sie dabei in Benzoyläthylpropionsäure und Kohlensäure zerfällt. Gegen concentrirte Schwefelsäure erwies sich die Substanz sehr beständig, nach halbstündigem Erwärmen der schwefelsauren Lösung auf dem Wasserbade konnte der grösste Theil der Säure unverändert zurückgewonnen werden.

Phosphorpentachlorid verwandelt sie in das durch Wasser leicht zerlegbare Dichlorid.

| | I. | Gefunden II. | III. Nach Behandlung mit conc. H ₂ SO ₄ | Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₅ |
|---|-------|-----------------|---|---|
| C | 62.24 | 62.09 | 62.31 | 62.40 pCt. |
| H | 5.61 | 5.73 | 5.68 | 5.60 » |

Das Ammoniumsalz, C₁₃H₁₂O₅(NH₄)₂, scheidet sich beim Concentriren der wässrigen Lösung amorph ab, auf Zusatz von Wasser tritt theilweise Dissociation ein.

Das Kaliumsalz, C₁₃H₁₂O₅K₂, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Das Calciumsalz, C₁₃H₁₂O₅Ca . H₂O, dargestellt durch Kochen der Säure mit in Wasser suspendirtem kohlensaurem Kalk, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen.

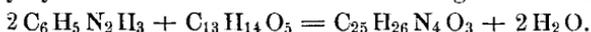
| | Gefunden | Ber. für C ₁₃ H ₁₂ O ₅ Ca . H ₂ O |
|------------------|----------|---|
| H ₂ O | 6.52 | 6.12 pCt. |
| Ca | 13.72 | 13.89 » |

Das Silbersalz ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in grossen, lichtbeständigen Blättern.

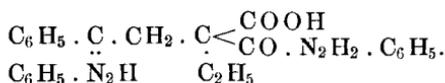
Diäthylester (s. o.).

Hydrazon der Benzoyläthylisobernsteinsäure, C₂₅H₂₆N₄O₃.

Phenylhydrazin wirkt auf die Säure nach folgender Gleichung ein:



Es treten also zwei Moleküle Hydrazin unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser in die Säure ein. Das neue Hydrazon besitzt noch saure Eigenschaften. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt, so geht es unter Kohlensäureabspaltung in eine Substanz über, die sich weder in ätzendem, noch in kohlensaurem Alkali löst. Dieses Verhalten berechtigt zu der Annahme, dass das eine Molekül Phenylhydrazin unter Wasseraustritt mit einer Carboxylgruppe in Verbindung getreten ist. Dem Hydrazon kommt demnach mit Wahrscheinlichkeit folgende Constitutionsformel zu:



Zur Darstellung dieses Körpers wurde die Lösung der Säure in Eisessig mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit gekocht. Beim Eingiessen der erkalteten Lösung in Wasser schied sich das Hydrazon als krystallinisch erstarrende Masse ab, die zur Reinigung mit Soda-lösung aufgenommen, von unlöslichen Beimengungen abfiltrirt und

wieder ausgefällt wurde. Aus Benzoyl-Ligroïn bekamen wir die Substanz in zu Kugeln gruppirten, feinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 132° , die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösen und, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, verharzen.

| | Gefunden | Ber. für $C_{25}H_{26}N_4O_3$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 69.82 | 69.77 pCt. |
| H | 5.58 | 6.05 » |
| N | 13.10 | 13.02 » |

Es gelingt nicht, ein Hydrazon durch Zusammenbringen der Componenten in ätherischer Lösung herzustellen. In diesem Falle scheidet sich, ohne dass Wasserabspaltung eintritt, ein in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $102-103^{\circ}$ krystallisirendes Hydrazinsalz aus, das schon durch Wasser zerlegt wird und im Lichte rasch verharzt.

β -Benzoyl- α -äthylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 > CH \cdot COOH$,
 $C H_3 \cdot CH_2$
 (Phenacyläthylelessigsäure).

Diese Säure entsteht durch Erhitzen der Dicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt. Die beim Erkalten fest werdende Schmelze behandelt man mit Sodalösung, wobei sich alles bis auf eine kleine Quantität einer lactonartigen Substanz löst, filtrirt und fällt die Säure mit verdünnter Schwefelsäure als dickes Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch wird. Sie krystallisirt am besten bei langsamem Eindunsten ihrer Lösungen in Eisessig oder Benzoyl-Ligroïn in Form kleiner derber Krystalle, manchmal auch in kleinen Würzchen, die bei $81-83^{\circ}$ schmelzen und nicht unzersetzt destillirt werden können.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 69.56 | 69.90 pCt. |
| H | 7.27 | 6.79 » |

Die Säure verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem gelblich gefärbten, nur schwer krystallisirt zu erhaltenden Hydrazon, das in Alkali unlöslich ist.

Das Calciumsalz, $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ca \cdot H_2O$, dargestellt durch Kochen der Säure mit in Wasser vertheiltem Calciumcarbonat und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, bildet schöne, weisse Blätter, unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser.

| | Gefunden | Ber. für $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ca \cdot H_2O$ |
|--------|----------|---|
| H_2O | 4.22 | 3.84 pCt. |
| | Gefunden | Berechnet für das wasserfreie Salz |
| Ca | 8.71 | 8.88 pCt. |

Die wässrige Lösung des Kalksalzes wird durch Zink- und Silbersalze flockig gefällt. Die Niederschläge sind auch in heissem Wasser schwer löslich.

Der Aethylester, $C_{12}H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$, wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser und Extraction mit Aether dargestellt. Durch Behandlung des ätherischen Extractes mit Sodalösung, Abheben der ätherischen Schicht und Verdunsten des Lösungsmittels nach vorausgehendem Trocknen bekamen wir den Ester als gelbliches, nicht ganz unzersetzt destillirendes Oel, das auch in einer Kältemischung nicht fest wurde.

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{18}O_3$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 71.58 | 71.79 pCt. |
| H | 7.80 | 7.68 » |

1—3-Phenyläthylthiophen, $C_6H_5 \cdot C_4H_2S \cdot C_2H_5$.

Die relativ beste Ausbeute an demselben erhielten wir durch Erhitzen des Natriumsalzes der Benzoyläthylpropionsäure resp. des sauren Natriumsalzes der Kctodicarbonsäure mit Phosphorpentasulfid. Durch Destillation im Wasserdampfstrom und nachfolgendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol konnte das Thiophenderivat gereinigt werden und resultirte so in kleinen, weissen Blättchen, die bei ungefähr 40^0 schmelzen und den charakteristischen Geruch der beiden bekannten Phenylmethylthiophene besitzen.

Leider reichte die zu Gebote stehende Menge nicht zur Analyse aus. Wir mussten uns daher begnügen, durch eine qualitative Prüfung festzustellen, dass die Verbindung reichlich Schwefel enthält und die den Thiophenen eigenthümlichen Farbenreactionen zeigt und zwar mit Isatin und Schwefelsäure kirschroth, mit Phenanthrenchinon, Eisessig und Schwefelsäure intensiv blaugrün.