

156. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber Propyliden-
essigsäure aus Malonsäure und aus *o*-Amidophenol.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. März.)

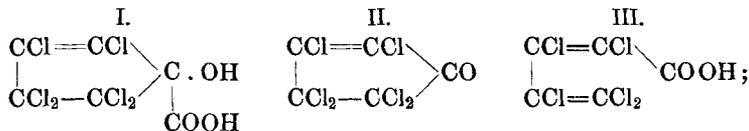
Zu den nachfolgenden Versuchen sind wir durch eine Bemerkung von Fittig und Fränkel veranlasst worden: die genannten Chemiker halten es für möglich¹⁾, dass die von uns aus Brenzcatechin resp. *o*-Amidophenol dargestellte Säure $C_5H_8O_2$, welche wir für Propylidenessigsäure: $CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$ ansprechen, identisch sein könne mit der Aethylidenpropionsäure, $CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$, aus Acetaldehyd und Bernsteinsäure.

Nun haben wir seiner Zeit unsere Säure für Propylidenessigsäure gehalten, weil sie sich als identisch erwies mit der von Komenos²⁾ aus Propionaldehyd und Malonsäure dargestellten Säure; beide Säuren haben wir neben einander untersucht, ohne eine Verschiedenheit beobachten zu können. Ist unsere Säure Aethylidenpropionsäure, so muss also auch die aus Malonsäure und Propionaldehyd dargestellte Verbindung Aethylidenpropionsäure sein. Bei der Darstellung oder Reinigung derselben müsste also eine Umlagerung eingetreten sein oder die Propylidenessigsäure ist an und für sich nicht beständig, sie geht sofort in Aethylidenpropionsäure über. Dass dies möglich ist, kann im Hinblick auf das eigenartige Verhalten der ungesättigten Säuren nicht absolut in Abrede gestellt werden.

Für uns hat aber die Frage: ob die aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol erhaltene Säure Aethylidenpropionsäure oder Propylidenessigsäure ist, eine weitere Bedeutung. Auf Grund der Bildung von Propylidenessigsäure haben wir für die Umwandlungsproducte des Brenzcatechins Constitutionsformeln abgeleitet, dem zuerst entstehenden Hexachlordiketon, $C_6Cl_6O_2$, die Formel:

$$\begin{array}{c} CCl=CCl-CO \\ | \qquad | \\ CCl_2-CCl_2-CO \end{array}$$

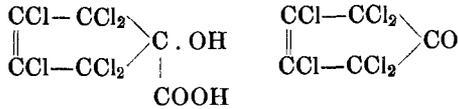
gegeben und die Verbindungen $C_5Cl_6OHCOOH$, C_5Cl_6O , C_4Cl_5COOH dementsprechend ausgedrückt



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 33.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 166.

während wir für die Umlagerungsproducte von I und II die symmetrischen Formeln



für die richtigen hielten ¹⁾).

Stellt sich nun nachträglich heraus, dass die durch Reduction der Säure $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$ (III) erhaltene Säure Aethylidenpropionsäure ist, so müssen die obigen Formeln geändert werden, die erste Reihe muss dann durch die symmetrischen Formeln ausgedrückt werden.

Glücklicherweise ist es jetzt nach den Untersuchungen von Fittig sehr leicht, zu entscheiden, ob eine Säure Aethylidenpropionsäure oder Propylidenessigsäure ist; man braucht dieselbe nur mit Bromwasserstoff zu verbinden und dann mit Wasser zu kochen. Bildet sich Valerolacton, so liegt Aethylidenpropionsäure vor, andernfalls Propylidenessigsäure.

Diesen Versuch haben wir nun mit beiden Säuren — der aus Malonsäure dargestellten und der durch Reduction aus $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$ (III) erhaltenen — ausgeführt und dabei gefunden, dass beide Säuren sich völlig gleich verhalten. Aus beiden entsteht in minimaler, aber doch noch erkennbarer Menge Valerolacton neben grösseren Mengen einer bromfreien Säure, welche wohl eine Oxysäure sein wird.

Die Bildung dieser kleinen Menge von Valerolacton ist merkwürdig, sie deutet vielleicht darauf hin, dass unter dem Einfluss von Bromwasserstoff eine Umlagerung in umgekehrter Richtung wie durch Natronlauge ²⁾ bewirkt wird, oder dass bei häufigem Destilliren von Propylidenessigsäure sich kleine Mengen von Aethylidenpropionsäure bilden.

Die experimentellen Details der Untersuchungen lassen wir hier folgen.

Propylidenessigsäure aus Malonsäure.

Wir haben im Wesentlichen nach den Angaben von Fittig und Fränkel ³⁾ gearbeitet und 4—5 g der Säure, welche zwischen 193°

¹⁾ Diese Berichte XXII, 486 und XXIII, 812.

²⁾ Nach den Untersuchungen von Fittig (diese Berichte XXIV, 82) ist zu erwarten, dass beim Kochen mit Natronlauge Allylessigsäure in Aethylidenpropionsäure und diese weiter in Propylidenessigsäure übergeht.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 30.

und 196° kochte und welche wiederholt destillirt war, angewandt. Unter Kühlung mit Eis wurde etwas mehr als das gleiche Volum bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zugesetzt; starke Erwärmung war nicht wahrnehmbar. Unter häufigem Umschütteln blieb die Mischung einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann wurde etwas Eiswasser zugesetzt, die entstandene Bromvaleriansäure abgehoben, wiederholt mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen und schliesslich im Exsiccator neben Kalihydrat und Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was ziemlich lange Zeit in Anspruch nahm.

0.1248 g der so behandelten Säure lieferten 0.1277 g Bromsilber.

Ber. für $C_5H_9BrO_2$	Gefunden
Br 44.18	43.54 pCt.

Die erhaltene Säure ist demnach nahezu reine Bromvaleriansäure. Sie wurde jetzt mit etwa 500 ccm Wasser einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann mit Soda übersättigt und die alkalische Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung, sorgfältig mit etwas Potasche getrocknet, hinterliess beim Abdestilliren eine kleine Menge — 2 bis 3 Tropfen — einer öligen Flüssigkeit, welche mit Wasser mischbar war, auf Zusatz von Potasche aber wieder abgeschieden wurde und im Capillarrohr bei 201.5—202° kochte. Sie besitzt also alle Merkmale, welche dem Valerolacton zukommen, und wir zweifeln auch nicht, dass dasselbe hier vorliegt.

Was aus der Hauptmenge der Bromvaleriansäure geworden ist, haben wir nicht feststellen können, wahrscheinlich ist eine Oxysäure entstanden, mit Aether liess sich dieselbe schlecht ausziehen.

Propylidenessigsäure aus *o*-Amidophenol.

Der Versuch, zu welchem eine bei 192—195° siedende Säure diente, wurde mit denselben Mengen und unter sonst ganz gleichen Verhältnissen ausgeführt. Beim Trocknen im Exsiccator wollte sich lange Zeit kein constantes Gewicht einstellen, auch hat die Analyse kein so günstiges Resultat ergeben wie die der ersten Säure.

0.1940 g lieferten 0.1834 g Bromsilber.

Ber. für $C_5H_7BrO_2$	Gefunden
Br 44.18	40.25 pCt.

Ein Fehler in der Analyse dürfte kaum vorliegen, wahrscheinlich ist noch etwas der ursprünglichen Säure beigemischt gewesen. Da das Endresultat hierdurch nicht beeinträchtigt werden konnte, so haben wir die Säure wie oben mit Wasser gekocht, mit Soda übersättigt und mit Aether ausgezogen. Auch hier wurden einige Tröpfchen

einer indifferenten, mit Wasser mischbaren Flüssigkeit erhalten, welche bei 201.5—202° kochte, in Potaschelösung war sie unlöslich.

Die Hauptmenge der Umsetzungsproducte war also genau wie bei der Säure aus Malonsäure an Natron gebunden in der wässrigen Lösung geblieben.

An der Identität der beiden untersuchten Säuren kann nach obigen Resultaten wohl nicht gezweifelt werden, und ebenso wenig daran, dass dieselben keine Aethylidenpropionsäure sind. Die Bildung der kleinen Menge von Lacton bleibt freilich noch aufzuklären; hätte nur die Säure aus *o*-Amidophenol das Lacton geliefert, so könnte man vermuthen, dass bei der Reduction der Säure C_4Cl_5COOH zunächst Aethylidenpropionsäure entstanden sei und diese sich dann theilweise umgelagert habe, da sie einige Zeit im Wasserbade mit Natriumamalgam in Berührung gelassen wurde. Da aber die Säure aus Malonsäure sich genau so verhält, so darf eine derartige Annahme nicht ohne Weiteres gemacht werden. Immerhin ist es aber möglich, dass das Erwärmen bei der Reduction eine Umlagerung herbeigeführt hat, und wir wollen deshalb, so mühevoll es auch ist, unsere Versuche unter Vermeidung jeder Erwärmung wiederholen. Wir warten nur noch die Resultate der Reduction der isomeren leicht zersetzlichen Säure C_4Cl_5COOH ¹⁾ ab, welche wir noch nicht beenden konnten, die erhaltene, schon früher (diese Berichte XXIII, 821) erwähnte Säure, welche der Propylidenessigsäure sehr ähnlich war, zeichnete sich durch stark reducirende Eigenschaften aus, welche auch in die Salze übergingen. Wir sind aber jetzt, wo wir grössere Mengen der Säure in Händen haben, zu der Ueberzeugung gelangt, dass diese Eigenschaft der reinen Säure nicht mehr zukommt und versuchen nun letztere darzustellen, was aber noch nicht gelungen ist, die Säure hält hartnäckig etwas Chlor zurück.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2208.