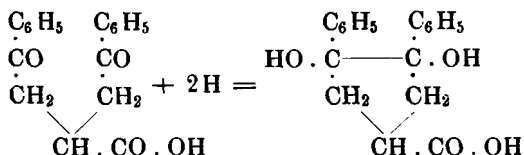


428. August Pusch: Diphenacylessigsäure und ihre Reductionsproducte.

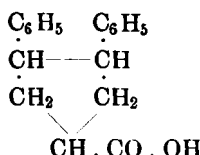
[Mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 15. August.)

Beider Behandlung von Chloralacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CCl_3$ mit heisser Sodalösung erhielt E. Sattler¹⁾ im hiesigen Laboratorium nicht die erwartete β -Benzoylacrylsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot OH$, sondern eine bei $131-132^\circ$ schmelzende Säure, $C_{18}H_{16}O_4$, welche wahrscheinlich mit der von W. Kues und C. Paal²⁾ dargestellten Diphenacylessigsäure vom Schmp. $132-133^\circ$ identisch ist. Hr. Professor J. Wislicenus stellte mir die Aufgabe, beide Säuren mit einander zu vergleichen und zu versuchen, aus ihnen durch nascirenden Wasserstoff unter Pinakonsynthese Derivate des Pentamethens darzustellen



an denen das Auftreten von Stereoisomerie zu erwarten war, und diese alsdann zu (3.4)-Diphenylpentamethan-(1)-carbonsäuren



zu reduciren.

Die Diphenacylessigsäure wurde sowohl nach den Angaben von E. Sattler, wie auch von Kues und Paal dargestellt. Nach letzteren wurde aus Bromacetophenon und Natriummalonsäureester zunächst der prächtig krystallisirende, bei $118-119^\circ$ schmelzende Diphenacylmalonsäureester gewonnen, dieser dann verseift und die freie Diphenacylmalonsäure durch allmähliches Erhitzen bis auf 160° in Kohlensäure und Diphenacylessigsäure gespalten. Letztere nahm nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt $131-133^\circ$ an, während die aus Chloralacetophenon dargestellte Säure sich zwischen 131 und 132° verflüssigte.

Beide Präparate wurden dann neben einander in genau gleicher Weise weiter behandelt.

1. Reduction mit Natriumamalgam. Die Sattler'sche wie die Kues und Paal'sche Diphenacylessigsäure wurden mit der je

¹⁾ Diese Berichte 26, 913 u. f.

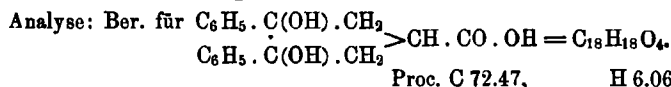
²⁾ Diese Berichte 19, 3147.

40fachen Menge Wasser übergossen und in gelinder Wärme durch vorsichtiges Zutropfeln von Natronlauge in Lösung gebracht. Darauf wurde das Vierfache der berechneten Menge von 4 procentigem Natriumamalgam langsam zugegeben. Nachdem letzteres vollständig zersetzt war, wurde die stark alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber abgossen, mit Salzsäure genau neutralisirt, filtrirt, angesäuert und die hierbei einen Niederschlag abscheidende, stark getrübe Lösung ausgeäthert. Der Aether hinterliess in beiden Fällen ein zähes gelbliches Oel, welches nach dreitägigem Stehen theilweise erstarrte. Durch kaltes Benzol konnte der flüssig gebliebene Antheil leicht von dem krystallisirten getrennt werden. Letzterer hinterblieb als schneeweisses Krystallpulver, welches aus lauwarm gesättigter Acetonlösung in schönen Nadeln krystallisirte, die bei beiden Präparaten bei 190—193° zusammensintern begannen und gegen 200° unter Blasenbildung und Dunkelfärbung vollkommen schmolzen.

Es wurden von dieser Säure aus dem nach Sattler dargestellten Präparate 25—27.8 pCt., aus dem Kues und Paal'schen nahezu 28 pCt. der theoretischen Menge gewonnen.

Beide Producte verhielten sich absolut gleich, waren unlöslich in Wasser, Chloroform und kaltem Benzol, schwer löslich in heissem Benzol, leicht löslich dagegen in Aether, Alkohol und warmem Aceton.

Die Elementaranalyse ergab, dass hier das erwartete pinakonartige Reductionsproduct, eine (3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-carbonsäure vorlag:



Proc. C 72.47, H 6.06.

Gef. Präparat I (aus Sattler's Säure) » » 72.43—72.53, » 6.29—6.05.
 » » II (aus Kues und Paal's Säure) » » 72.38, » 6.09.

Die durch Ausziehen mittels Benzol von dieser krystallinischen Säure getrennten Oele wurden von dem Lösungsmittel durch Absaugen im trocknen Luftstrome grösstentheils befreit. Beim Abkühlen auf 0° schied die sehr concentrirte Lösung einige Kryställchen ab und erstarrte dann bei starkem Schütteln zum Krystallbrei, der abgesogen und noch einigemal aus wenig warmem Benzol umkrystallisirt wurde. Es wurden so farblose in Wasser unlösliche Nadeln gewonnen, welche bei 162—164° schmolzen. Die Ausbeute betrug gegen 16 pCt. vom Gewichte der angewandten Diphenacylessigsäure.

Ich glaubte anfangs, es möge hier das dem secundären Alkohol entsprechende Reductionsproduct, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2]_2 \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ oder ein Lactonderivat desselben vorliegen. Gegen letzteres spricht der Umstand, dass die Natronsalzlösung durch Kohlensäure nicht gefällt wird. Die Elementaranalyse zeigte dann, dass dieser Körper

ganz dieselbe Zusammensetzung besass wie der in Benzol unlösliche, bei gegen 200° schmelzende Antheil. Er mag vorläufig als Allo-(3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-Carbonsäure bezeichnet werden.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}O_4$	Procente C	72.00,	H	6.67.
» » $C_{18}H_{18}O_4$	» »	72.47,	»	6.06.
Gef. Präparat I	» »	72.31,	»	6.02.
» » II	» »	72.14,	»	5.93.

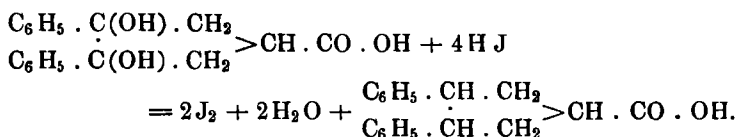
Aus den Benzolmutterlaugen konnte noch etwas dieser zweiten Säure gewonnen werden. Ausser einer sehr geringen Menge eines nicht zum Krystallisiren zu bringenden Oeles war sonst nichts vorhanden, so dass ich trotz sorgfältigen Arbeitens über den Verbleib des grössten Theiles des Ausgangsmateriales bis jetzt keine Rechenschaft zu geben vermag.

Die vollständige Gleichheit der Reductionsproducte aus der Sattler'schen und der Kues und Paal'schen Diphenacylessigsäure beweist die Identität beider Präparate auf das Entschiedenste.

2. Reduction der (3.4)-Diphenyldioxy-penten-(1)-Carbonsäuren durch Jodwasserstoff. Behufs Feststellung der Natur der beiden aus ihnen erhaltenen Reductionsproducte musste noch versucht werden, die vorhandenen Hydroxylgruppen zu eliminiren und durch Wasserstoff zu ersetzen. Es geschah dies durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, anfangs im zugeschmolzenen Rohre, später, als sich die Temperatur der siedenden destillirbaren Jodwasserstoffsäure (127°) als dafür vollständig ausreichend erwiesen hatte, durch fünfständiges Kochen am Rückflusskühler. Dabei wurden auf je 1 g (3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-Carbonsäure 15 g wässrige destillirte Jodwasserstoffsäure und 2 g rother Phosphor verwendet. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und der ausgewaschene Rückstand mehrmals mit Sodälösung ausgekocht. Die vereinigten wässrigen Natronsalzlösungen gaben beim Uebersäuern Niederschläge und starke Trübungen, welche leicht von Aether aufgenommen und durch Verdunsten desselben als krystallinische Rückstände gewonnen wurden.

Das Product aus der in Benzol unlöslichen, gegen 200° schmelzenden (3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-Carbonsäure schied nach dem Erkalten seiner Lösung in siedendem Benzol warzenförmige Aggregate ab, welche beim Umkrystallisiren leicht den constanten Schmelzpunkt $186-187^{\circ}$ annahmen. In den Mutterlaugen war eine zweite, in kaltem Benzol ausserordentlich leicht lösliche Säure vorhanden, welche sich nur durch Ueberschichten mit Petroläther krystallinisch abscheiden liess und schliesslich bei $150-152^{\circ}$ constant schmolz.

Beide Präparate besaßen dieselbe, der erwarteten Formel $C_{18}H_{18}O_2$, und nicht der ebenfalls möglichen $C_{18}H_{20}O_2$ entsprechende Zusammensetzung und sind daher ohne Zweifel stereoisomere (3.4)-Diphenylpentamethen-(1)-Carbonsäuren, von denen die erste mit diesem Namen schlechtweg, die andere als Allo-Säure bezeichnet sein mag.



Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}O_2$ Procente: C 80.60, H 7.46.

» » $C_{18}H_{18}O_2$ » » 81.19, » 6.78.

Gef. für die Säure von 186—187° Schmp. Proc.: C 81.23—81.39, H 6.95—6.81.

» » » » 150—152° » » » 80.88—81.07, » 6.86—6.76.

Genau dieselben beiden Reductionsproducte wurden aus der bei 162—164° schmelzenden Allo-(3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-Carbonsäure gewonnen und in gleicher Weise getrennt. Es ergaben:

die Säure von 186—187° Schmp. Procente: C 80.59, H 6.65.

» » » 150—152° » » » 80.48, » 6.61.

Allerdings stimmen hier die Kohlenstoffzahlen mehr für die Formel $C_{18}H_{20}O_2$, die weit wichtigeren Wasserstoffwerthe aber zusammen mit der sonstigen Gleichheit der Eigenschaften entschieden für die Formel $C_{18}H_{18}O_2$. Die der Analyse unterworfenen Mengen der beiden letzteren Producte waren leider nur sehr gering, nicht ganz 0.05 g, während von denen aus der Dioxysäure von gegen 200° Schmelzpunkt grössere Mengen zur Disposition standen.

Von der (3.4)-Diphenylpentamethen-(1)-Carbonsäure kann es, da die beiden Phenylgruppen zum Carboxyl gleiche Structurlage besitzen, drei geometrisch isomere Modificationen geben. Bei der einen werden Carboxyl und die beiden Phenylgruppen auf derselben Seite der Pentacarbon-Ringebene liegen können (cis-cis-cis), bei der zweiten die Carboxyl- und die eine Phenylgruppe, während die zweite sich auf der anderen Seite befindet (cis, cis, trans), bei der dritten endlich werden beide Phenylgruppen auf der andern Seite als das Carboxyl liegen (cis, trans, trans). In gleicher Anzahl können die Modificationen der (3.4)-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-Carbonsäuren vorhanden sein.

Welche der möglichen Configurationen jeder der beiden aufgefundenen Dioxysäuren und Diphenylcarbonsäuren zukommt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Auch die Thatsache, dass jede der ersteren die gleichen beiden verschiedenen Reductionsproducte nebeneinander liefert, bietet keinen Anhalt. Dass letzteres überhaupt geschieht, ist

vielleicht auffallend, erklärt sich aber ungezwungen durch die Möglichkeit intramolekularer Umlagerung im Momente der Abspaltung der Hydroxylgruppen, also des status nascens einzelner Kohlenstoffvalenzen.

Leipzig. I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

429. August Pusch: Ueber ein bromhaltiges Nebenproduct von der Darstellung der Diphenacylessigsäure aus Bromacetophenon.

[Mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

Bei der in vorstehender Abhandlung erwähnten Darstellung des Diphenacylmalonsäureesters aus Bromacetophenon und Natriummalonsäureester haben Kues und Paal ein in feinen Nadeln krystallisirendes bromhaltiges Nebenproduct gewonnen, ohne es weiter zu untersuchen. Ich begegnete augenscheinlich dem gleichen oder einem ihm doch sehr nahestehenden Körper beim Umkrystallisiren der aus Bromacetophenon nach dem Verfahren der genannten Forscher gewonnenen Diphenacylessigsäure. Die Benzolmutterlaugen schieden schliesslich anders als Diphenacylessigsäure aussehende Nadeln ab, welche gesammelt und in wenig heissem Benzol gelöst wurden. Beim Ueberschichten mit etwas Ligroin schoss die Verbindung in prachtvollen seideglänzenden Nadeln an, deren Schmelzpunkt bald auf die constante Höhe von 159—160.5° gebracht werden konnte.

Die Elementaranalysen führten zur Formel $C_{18}H_{15}BrO_3$.

Ber. Procénte: C 60.17, H 4.19, Br 22.27.

Gef. » » 60.46—60.44, » 4.14—4.09, » 22.11—22.12.

Die Molekulargrösse ergab sich durch Ermittlung der Siedepunkterhöhung absoluten Alkohols im Beckmann'schen Apparate zu 354.3—358.3—346.5 und berechnet sich aus obiger Formel zu 359.

In warmem Alkohol ist der Körper leicht, in kaltem sehr schwer, in wässriger Sodalösung nicht löslich. Durch concentrirte Natronlauge wurde er gelb gefärbt und ging langsam unter Bildung geringer Mengen eines obenauf schwimmenden Oels in Lösung. Die letztere enthielt neben Bromnatrium eine bromfreie Säure, die durch Schwefelsäure frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Sie hinterblieb nach dem Abdunsten des letzteren als bald krystallinisch erstarrendes Oel und liess sich aus warmem Benzol umkrystallisiren, wodurch ihr Schmelzpunkt bei 116—117° constant wurde. Leider reichte das Material zur Analyse nicht vollständig aus. Die bromhaltigen Nadeln scheinen eine Keton-Carbonylgruppe zu enthalten, denn eine warm