

115. Eduard Buchner: Ueber Pseudophenylessigsäure.

[Zweite vorläufige Mittheilung. Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. März.)

Das Einwirkungsproduct von Diazoessigester auf Benzöl, der Pseudophenylessigester, liefert bei mehrwöchentlichem Liegen mit concentrirtestem Ammoniak ein gut krystallisirendes Amid, das Pseudophenylacetamid¹⁾, welches als Ausgangspunkt für die Darstellung weiterer charakteristischer Derivate geeignet schien. In der That haben sich diese Hoffnungen erfüllt.

Das Pseudophenylacetamid, selbst noch ganz analog dem Pseudophenylessigester constituirt — es giebt dieselbe roth-blaue Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure und wird schon an der Luft oxydirt — liefert bei der Verseifung durch kochendes wässriges Alkali in nahezu theoretischer Ausbeute eine krystallisirende Säure, welche zwar die empirische Zusammensetzung und die Molekulargröße mit der Pseudophenylessigsäure, nicht aber deren Constitution theilt; sie verändert sich nicht an der Luft und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Färbung. Folgende Tabelle giebt eine vergleichende Uebersicht zwischen Phenylessigsäure, Pseudophenylessigsäure und dem neuen Isomeren, der Isophenylessigsäure.

	Phenylessigsäure	Pseudophenylessigsäure	Isophenylessigsäure
Schmelzpunkt	76°	Oel	71°
An der Luft	unverändert	verharzt sofort	unverändert
Permanganat in Sodalösung	unverändert	momentan entfärbt	momentan entfärbt
Amid, Schmp.	155°	141°	129°
Mol.-Gew. des Amids	135 (ber.)	130 (gef.)	133 (gef.)

Die Isophenylessigsäure zeigt Additionsreactionen wie eine gewöhnliche ungesättigte Verbindung; durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung gelangt man schrittweise zum Mono- und zum Di-Hydrobromid, zwei gut krystallisirenden Substanzen. Selbst das Dihydrobromid erweist sich Permanganat gegenüber noch als ungesättigter Körper; es sind deshalb in der Isophenylessigsäure mindestens drei doppelte oder gleich diesen leicht sprengbare einfache Kohlenstoffbindungen anzunehmen. Im Dihydrobromid gelingt es mittels

¹⁾ Diese Berichte 29, 109.

Natriumamalgam die Bromatome gegen Wasserstoff zu vertauschen. Die so erhaltene, bromfreie, ungesättigte, ölige Tetrahydroisäure wurde direct weiter mit Natrium in siedender Amylalkohollösung behandelt, was zu einem gegen Permanganat beständigen öligen Producte führte. Es hat sich ergeben, dass dasselbe nicht einheitlicher Natur ist, wodurch die Untersuchung ausserordentlich erschwert wurde¹⁾. Bisher sind als Bestandtheile des Reductionsproductes eine ölige, intensiv schweissartig riechende Säure — bei weitem die Hauptmenge — sowie eine in Nadeln krystallisirende, geruchlose, aber mit Wasserdampf flüchtige Säure vom Schmp. 124—126° erkannt worden; beide Verbindungen sind gesättigt.

Die ölige Säure, wahrscheinlich die gesuchte Hexahydroisophenylessigsäure, wurde zur weiteren Charakterisirung in das Amid übergeführt, welches unscharf bei 184—186° schmilzt und den erwarteten Stickstoffgehalt besitzt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO$.

Procente: N 9.93.

Gef. « « 10.29.

Dieses Amid unterscheidet sich durch seinen Schmelzpunkt von den bisher bekannten isomeren Hexahydrotoluylsäureamiden; das Amid der Hexahydrophenylessigsäure ist noch unbekannt; ferner muss die neue Substanz auch mit dem isomeren Heptamethylencarbonsäureamid verglichen werden, zu dessen Darstellung bereits Vorbereitungen getroffen sind.

Die krystallisirende Säure vom Schmp. 124—126° gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_{10}O_2$ ziemlich gut stimmen; in Anbetracht ihrer Beständigkeit gegen Permanganat wäre sie demnach als Pentamethylencarbonsäure (Cyclopentanmethylsäure) zu betrachten, die jedoch von ihren Entdeckern als Oel beschrieben wird²⁾. Weitere Versuche müssen Aufklärung bringen.

Bezüglich der Constitution des Ausgangsmateriales lässt sich aus der Existenz dieser verschiedenen Abkömmlinge bis jetzt kein weiterer Schluss ziehen, als der, dass die Isophenylessigsäure die normalen Eigenschaften einer ungesättigten Säure oder einer theilweise hydrirten

¹⁾ Wahrscheinlich trägt an diesem ungewöhnlichen Verlauf der Reduction die Unbeständigkeit des Dihydrobromids Schuld, welches sich zwar vollkommen unzersetzt aus Aether umkrystallisiren lässt, in Berührung mit heissem Wasser aber bald in ein unerquickliches Harz übergeht; bei der Reduction des Dihydrobromids in wässriger, heisser Lösung durch Natriumamalgam unter Kohlensäureeinleitung macht sich auch ein sehr intensiver, unangenehmer Geruch bemerklich und beweist das Auftreten einer Nebenreaction.

²⁾ J. Wislicenus und C. Gärtner, *Annalen der Chem.* 275, 337.

Benzolcarbonsäure besitzt, während in der Pseudophenyllessigsäure eine besonders bewegliche Atomverkettung vorhanden sein muss, die ihre leichte Isomerisation, ihre Oxydirbarkeit durch den Luftsauerstoff, sowie den eigenthümlichen Farbenumschlag ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure bedingt.

Letzteren hat Herr Dr. Oscar Unger dahier spectralanalytisch untersucht und berichtet darüber freundlichst Folgendes:

»Die Lösung des Pseudophenyllessigesters in concentrirter Schwefelsäure (1 Tropfen in 20 ccm) ist anfänglich kirschroth, färbt sich jedoch innerhalb weniger Minuten violett und wird schliesslich rein blau, mit mässig starker Fluorescenz. Die an dieser Lösung beobachteten Absorptionserscheinungen sind ungemein charakteristisch. Die Lösung lässt zuerst nur rothes Licht durch; binnen Kurzem tritt auch das violette Spectrum auf und verbreitert sich langsam ins Blaue und Grüne, während das rothe Spectrum schliesslich ganz verschwindet.

Die entsprechend verdünnte, frisch bereitete Lösung zeigt 3 Bande mit den Maxima $\lambda=670$ (roth), $\lambda=575$ (gelb) und $\lambda=525$ (grün), sowie eine vage Absorption im Violet (die Wellenlängen sind an einem gewöhnlichen Spectralapparat festgestellt und demgemäss nur angenähert richtig). Je blauer die Lösung beim Stehen wird, desto mehr tritt das Band im Grün zurück und verschwindet schliesslich ganz, während das rothe Spectrum vollkommen absorbirt wird und das Band $\lambda=575$ ungeändert bleibt.»

Es ist wahrscheinlich kein Zufall, sondern beruht auf ähnlicher Constitution der wirksamen Substanzen, dass sich von Baeyer's Dihydrobenzol¹⁾ in Alkohol-Schwefelsäure ebenfalls mit blauer Farbe auflöst, wie sie hier als Endfärbung auftritt.

Pseudophenylacetamid, $C_7H_7 \cdot CO NH_2$.

Pseudophenyllessigester wird mit $3\frac{1}{2}$ Theilen bei 0° gesättigtem wässrigen Ammoniak 4 Wochen in Einschmelzröhren liegen gelassen. Es scheiden sich grosse dünne Tafeln des Amids aus. Vor dem Oeffnen wird auf 0° abgekühlt. Die Ausbeute beträgt etwa 30 pCt. des Esters und sinkt bei längerer Einwirkung des Ammoniaks wieder beträchtlich; Erwärmen auf dem Wasserbad zur Beschleunigung der Einwirkung ist ganz zu verwerfen. Die Mutterlauge enthält noch erhebliche Quantitäten fester Substanz, aber anscheinend ein Gemenge verschiedener Amide. Pseudophenylacetamid wird entweder aus viel kochendem Aether, oder auch aus heissem Wasser umkrystallisirt; aus ersterem werden seidenglänzende farblose Blättchen vom Schmp. 141° erhalten. Es färbt sich an der Luft gelb und löst sich in concen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 95.

trierter Schwefelsäure mit erst rother, dann blauer Farbe, welche nach etwa einem halben Tag verschwindet, sehr viel schneller als dieselbe Färbung durch den zugehörigen Ester.

Analyse: Ber. für C_8H_9NO .

Procente: C 71.12, H 6.67, N 10.36.

Gef. » » 71.38, » 6.97, » 10.53.

Best. des Mol.-Gew. in Phenollösung ($r=70$): Ber. f. C_8H_9NO 135.

1. Concentr. 2.311, Erniedrig. 1.2^o. Mol.-Gew. Gef. 135.

2. » 4.313, » 2.4^o. » » » 126.

Isophenylelessigsäure, $C_7H_7 \cdot CO_2H$.

Kocht man Pseudophenylacetamid mit Natronlauge, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist, wobei allmählich eine tiefbraune Färbung eintritt, und säuert dann mit Schwefelsäure an, so scheidet sich eine krystallinische Säure aus, die entweder aus viel kochendem Wasser in flachen Nadeln erhalten, oder zur Reinigung in Alkali gelöst und nochmals unter Abkühlung gefällt wird. Die Ausbeute beträgt gegen 90 pCt. des Amids. Der Schmelzpunkt liegt bei 71^o; bisher war die erhaltene Säure immer schwach gelblich gefärbt; sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_2$.

Procente: C 70.60, H 5.88.

Gef. » » 70.96, 70.53, 70.53, » 6.17, 5.88, 5.91.

Baryum- und Calcium-Salz sind leicht löslich und scheiden sich bei höherer Concentration in Kryställchen aus. Das Silbersalz wird aus der mit Soda nahezu neutralisirten Lösung gelblich-weiss gefällt, ist sehr lichtempfindlich und in Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen liefert es ein gut krystallisirendes Destillat, wohl ein Oxydationsproduct. Der etwas zu geringe Silbergehalt folgender Analyse ist auf die Gegenwart freier Säure zurückzuführen:

Analyse: Ber. für $C_8H_7O_2Ag$.

Procente: Ag 44.44.

Gef. » » 44.07.

Isophenylelessigsäureamid wurde durch Eintragen des Chlorids der Säure in concentrirtes Ammoniakwasser dargestellt und aus viel kochendem Aether in etwas gelblichen flachen Nadeln vom Schmp. 129^o erhalten. In Wasser ziemlich leicht löslich, kann es vortheilhaft auch aus kochendem Benzol oder Essigester umkrystallisirt werden. Bei der Verseifung durch kochende Natronlauge wird Isophenylelessigsäure zurückerhalten.

Analyse: Ber. für C_8H_9NO .

Procente: C 71.12, H 6.67, N 10.37.

Gef. » » 71.32, » 6.88, » 10.20, 10.68.

Best. des Mol.-Gew. in Phenollösung: ($r=70$) Ber. f. C_8H_9NO 135.

Concentr. 0.9515, Erniedrigung 0.5^o, Mol.-Gew. Gef. 133.

Isophenylelessigsäuremonohydrobromid, $C_7H_8Br \cdot CO_2H$.

Wird Isophenylelessigsäure in etwa 4 Theilen bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig gelöst, so scheiden sich nach einigen Tagen harte Krusten des Monohydrobromids aus. Aus einem Gemenge von Aether und Ligroin umkrystallisirt, schmilzt der Körper unter Gasentwicklung bei 127°; seine Lösung in überschüssiger Soda entfärbt Permanganat augenblicklich.

Brombestimmung: Ber. für $C_7H_8BrO_2$.

Procente: Br 36.86.

Gef. » » 36.68, 36.64.

Isophenylelessigsäuredihydrobromid, $C_7H_9Br_2 \cdot CO_2H$.

Trägt man Isophenylelessigsäure in 8 Theile gesättigten Bromwasserstoff-Eisessig ein, oder löst man das Monohydrobromid nochmals in Bromwasserstoff-Eisessig, so scheidet sich nach einigen Tagen ein neues Product aus, das aus Aether umkrystallisirt, bei 164° meist unter geringer Gasentwicklung schmilzt. Dieses Dihydrobromid ist gegen Permanganat unbeständig, verändert sich an der Luft nicht, wird aber schon durch kochendes Wasser in ein Harz verwandelt.

Analyse: Ber. für $C_7H_9Br_2O_2$.

Procente: C 32.22, H 3.36, Br 53.69.

Gef. » » 32.47, 32.26, » 3.40, 3.59, » 53.44, 53.70.

Meinen Privatassistenten, Hrn. Dr. Wilh. Kurtz aus Dortmund, als dessen Nachfolger Hr. Wilh. Braren aus Altona eintrat, danke ich für ihre vorzügliche Unterstützung.

116. Max Schramm: Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Butallylmethylcarbinol.

[Aus dem I. chem. Univ.-Laborat. Leipzig, Dissertation 1889; mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 19. März.)

Das im Laboratorium von J. Wislicenus durch Zeidler¹⁾ zuerst dargestellte Allylaceton hatte bald darauf J. K. Crow²⁾ durch energische Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in Butallylmethylcarbinol, eine bei 138—139° siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit umgewandelt:



Sättigt man diese unter guter Kühlung mit Bromwasserstoffgas, so erhält man nach mehrtägigem Stehen ein gelblichroth gefärbtes

¹⁾ Ann. d. Chem. 187, 35.

²⁾ Ann. d. Chem. 201, 42.