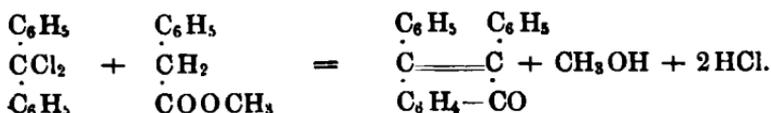


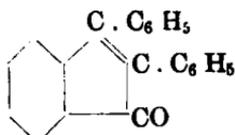
232. Victor Meyer und Hermann Weil: Ueber eine Isomere der Triphenylacrylsäure und die Umwandlung dieser in jene.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor einiger Zeit beschrieben G. Heyl und Victor Meyer<sup>1)</sup> unter dem Namen Diphenylindon einen tief orangerothern, schön krystallisierten Körper, welcher bei der Gewinnung der von ihnen dargestellten Triphenylacrylsäure als Nebenproduct auftritt und gemäss der Gleichung entsteht:



Die weiter aufgelöste Formel



führte zu der Bezeichnung des Körpers als Diphenylindon.

Die nähere Untersuchung der neuen Substanz übertrug Victor Meyer Hrn. A. Dahl, welcher eine Reihe Umsetzungen des Körpers kennen lehrte und denselben durch Verschmelzen mit Alkali in eine Säure überführte<sup>2)</sup>. Die Aufklärung dieser letzteren war noch nicht gelungen, als Hr. Dahl seine Arbeit abbrechen musste. Auf Grund einer vorläufigen Analyse sprach er die Vermuthung aus, die Säure möchte eine Triphenylmilchsäure sein. Wir haben die nähere Untersuchung dieser Säure aufgenommen.

#### Die Darstellung des Diphenylindons

haben wir in grösserem Maassstabe vorgenommen und wollen darüber etwas genauer berichten.

165 g Phenylessigsäuremethylester und 250 g Benzophenonchlorid wurden in einem offenen Kolben mit eingesenktem Thermometer 8—10 Stunden lang über freier Flamme auf 220—230° erhitzt. Von etwa 180° an tritt lebhaft Salzsäureentwicklung ein, die mit steigender Temperatur zunimmt; das anfangs hellgelbe Reactionsgemisch färbt sich bald dunkler, bis es zuletzt eine fast schwarze, zähflüssige Masse darstellt. Diese wird nach dem Erkalten in eine flache Schale gegossen und an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Nach 2—3 Tagen erhält man schöne rothe, granatähnliche Krystalle von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2776.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2839.

Diphenylindon, die, abgesaugt, den von G. Heyl und Victor Meyer sowie von Dahl angegebenen Schmp. 150—151° zeigen. Die Ausbeute beträgt 40—45 g. Nach weiteren 3—4 Wochen erhält man aus dem Reaktionsgemenge noch eine Mischung von Diphenylindon und dem bei der Reaction ebenfalls entstehenden Methyl ester der Triphenylacrylsäure<sup>1)</sup>. Die Trennung der beiden Körper geschieht in der Weise, dass man mehrmals aus Ligroin umkrystallisirt und dann mittels eines feinen Drahtsiebes die kleinen gelben Krystalle des Esters von den derben, rothen des Ketons absondert. Durch eine nochmalige Krystallisation aus Ligroin erhält man dann vollständig reine Substanzen.

#### Alkalischmelze.

Die Durchführung dieser Umsetzung erfordert ein genaues Einhalten gewisser Vorsichtsmaassregeln, ohne welche die Ausbeute eine minimale wird. Wir beschreiben in Folgendem die Gewinnung und Reinigung der neuen Säure.

Das gepulverte Keton wird in Mengen von höchstens 5 g in einem kleinen Nickeltiegel mit 3—4 Theilen Aetzkali unter Zusatz von etwas Wasser geschmolzen. Das Erhitzen muss mit Vorsicht geschehen, um Verkohlen der Substanz zu verhindern. Die Dauer des Erhitzens beträgt etwa 3—5 Minuten; das Ende der Reaction lässt sich daran erkennen, dass der obenauf schwimmende rothe Körper verschwunden ist, und die ursprünglich weisse Schmelze einen Stich ins Violette annimmt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und angesäuert, wobei man einen fast weissen Niederschlag erhält; ist derselbe dunkel gefärbt, so hat man zu stark erhitzt. Um letzteres zu vermeiden, erhitzen wir nicht bis zum vollständigen Verschwinden des rothen Körpers, sodass ein Teil desselben unverändert bleibt, welcher durch Filtriren gewonnen wird.

Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag besteht aber nicht aus reiner Säure, sondern enthält noch harzige, schwach saure Verunreinigungen. Diese entfernt man durch Digeriren mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade. Die Säure wird hierbei leicht gelöst, während die Harze zunächst zurückbleiben. Hierbei ist indessen zu beachten, dass bei langem Erwärmen mit Ammoncarbonat alles in Lösung geht, worauf dann beim Ansäuern die Säure wieder harzig ausfällt. Um dies zu vermeiden, erwärmt man mit kleineren Mengen von kohlen saurem Ammoniak und giesst von Zeit zu Zeit die Lösung vom Ungelösten ab; dies wird so lange wiederholt, als der durch Salzsäure entstehende Nieder-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2776.

schlag rein weiss erscheint. Auf diese Weise erhielten wir aus 25 g Diphenylindon (37 g angewendet, 12 g zurückgewonnen) 7 g vollständig reine Säure, die sich aus Eisessig in kochsalzähnlichen, farblosen Krystallen abscheidet und den Schmp. 185—186° zeigt.

Aus den letzten Fällungen konnten noch 4—5 g Säure in weniger reinem Zustande erhalten werden.

Die Eigenschaften der Säure fanden wir übereinstimmend mit den Angaben von Dahl. Sie giebt nach der Methode von E. Fischer einen Methylester vom Schmp. 101—102°.

Die Analyse der Säure ergab:

C: 83.75, 84.10, 84.09, 83.84, im Mittel: 83.95 pCt.

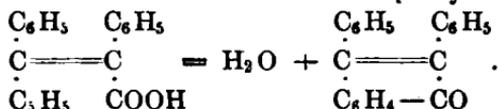
H: 5.78, 5.82, 5.33, 5.58, „ „ 5.63 „

Theorie für Triphenylacrylsäure: C: 84.00 pCt., H: 5.33 pCt.

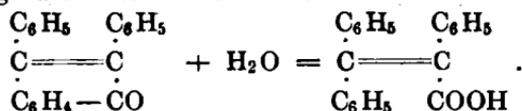
Hiernach ist es unzweifelhaft, dass die Säure nicht die von Dahl angegebene Zusammensetzung besitzt, sondern dass sie die Formel



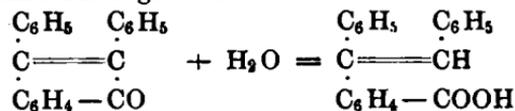
hat, sonach eine Isomere der Triphenylacrylsäure ist. Dies Ergebniss war uns überraschend, da wir durch die Kalischmelze zunächst Aufspaltung zur Triphenylacrylsäure erwartet hatten, durch deren Condensation unter Wasseraustritt das Diphenylindon ja entsteht.



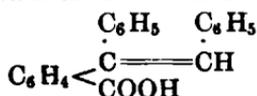
Es war daher — falls nicht Spaltung an der doppelten Bindung eintrat — folgender Verlauf der Kalischmelze zu erwarten:



Da die entstehende Säure eine Isomere der erwarteten ist, muss angenommen werden, dass das hinzutretende Wassermolekül eine andere Stelle aufsucht, als diejenige, an welcher bei der Entstehung des Indons der Wasseraustritt erfolgt. Für die neue Säure wird daher die folgende Bildungsweise und Constitution sehr wahrscheinlich:



Die Säure würde demnach die Formel:



erhalten und als eine diphenylirte *o*-Vinylbenzoësäure zu bezeichnen sein.

### Rückbildung des Indons aus den beiden isomeren Säuren.

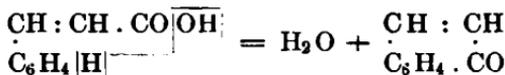
Wie zu erwarten, lassen sich beide Säuren, von denen ja die eine durch Wasseraustritt das Indon erzeugt, die andere aus ihm durch Wasseraufnahme entsteht, durch Chlorzink wieder in das Indon überführen, wie folgende Versuche beweisen:

Je 0.5 g der beiden isomeren Säuren wurden mit der gleichen Menge Chlorzink in einem Reagenrohr mit aufgesetztem Steigrohr im Oelbade allmählich erhitzt; in beiden Fällen begann bei ungefähr 150° das Gemenge sich roth zu färben; es wurde 2—3 Stunden auf 200° erhitzt. Das Reaktionsgemisch erstarrte zu einer festen Masse, welche gepulvert und mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung von Chlorzink und eventuell unveränderter Säure mit Wasser, dann mit Alkali gewaschen. Der rothe, zunächst etwas harzige Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin in beiden Fällen alle Eigenschaften des reinen Diphenylindons.

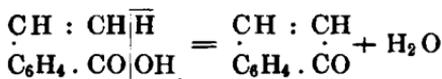
Sonach lässt sich die Triphenylacrylsäure durch Vermittlung des Indons, in welches sie durch Wasserentziehung übergeführt wird, in ihre Isomere verwandeln, während eine Rückverwandlung in die erstere nicht möglich ist.

Eine weitere Fortsetzung der Untersuchung wird zu prüfen haben, ob auch andere phenylirte Acrylsäuren und *o*-Vinylbenzoësäuren durch wasserentziehende Mittel in Indone übergeführt werden.

Die Zimmtsäure <sup>1)</sup> sollte nach der Gleichung:



Indon liefern, und das Gleiche wäre von der *o*-Vinylbenzoësäure nach der Gleichung:



zu erwarten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Eine solche Umsetzung ist bei der Dibrom- und Dichlor-Zimmtsäure (durch conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bereits beobachtet worden; vgl. Roser und Haselhoff, Dibrom- und Dichlor-Indon, Ann. d. Chem. 247, 140 und 146.