

Die Eigenschaften der Sorbinsäure
und ihrer Homologen.

	V. CH:CH.CH ₃ CH:CH COOH	VI. CH:CH.CH ₃ CH:C.CH ₃ COOH	VII. CH:CH.CH ₃ CH:C.C ₂ H ₅ COOH
Consistenz	feste Körper — Nadeln		
Löslichkeit	in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich		
Schmelzpunkt	134 ⁰	90—92 ⁰	75—77 ⁰
	beim Aufbewahren im Exsiccator erniedrigt sich der Schmelzpunkt allmählich, und die Krystalle verwandeln sich endlich in ein dickes gelbes Oel		
Aequivalent nach Titration	113.68 und 113.3	124.8 und 126.4	142 und 141.7
Berechnet	112	126	140
Kaliumsalz	glänzende Schuppen, leicht löslich in H ₂ O u. C ₂ H ₅ (OH)		
Baryumsalz	Warzen, leicht löslich in H ₂ O u. unlöslich in C ₂ H ₅ (OH)		
Silbersalz	in Wasser unlöslich		
Kaliumsalz	der Säure V.	Ber. K 26.00.	Gef. K 25.95.
Baryumsalz	» » V.	» Ba 38.16.	» Ba 38.08.
Silbersalz	» » VI.	» Ag 46.35.	» Ag 46.23.
»	» » VII.	» » 43.72.	» » 43.76.
Kupfersalz	» » VI.	» Cu 20.38.	» Cu 20.45.
»	» » VII.	» » 18.72.	» » 18.59.

601. Alfred Einhorn und Carl Mettler: Ueber die Einwirkung von Phosgen und Pyridin auf Alkoholsäuren.

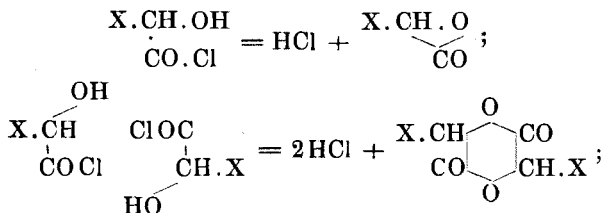
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. October 1902.)

Hollandt¹⁾ und der Eine von uns haben vor einigen Jahren gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phosgen auf in Pyridin gelöste organische Säuren die Chloride derselben entstehen. Anschliessend an diese Beobachtung wurde eine Reihe von Oxysäuren dem gleichen Process unterworfen. In dieser Abhandlung sollen die Resultate

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 95.

scheben, so müssten sich α -Lactone bilden; erfolgt die Salzsäureabspaltung indessen aus zwei oder mehreren Molekülen Chlorid, so entstehen di- und poly-molekulare Anhydride der α -Oxysäuren.



Wir haben unsere Versuche, namentlich diejenigen mit der Mandelsäure und der Benzilsäure, in der Absicht unternommen, α -Lactone herzustellen; es ist uns jedoch trotz eifrigen Suchens danach nicht gelungen, solche unter den Reactionsproducten aufzufinden; dieselben dürften daher, weil sie unter den von uns eingehaltenen, für ihre Entstehung günstigsten Bedingungen nicht gebildet werden, wohl überhaupt nicht existenzfähig sein.

Von den β -Oxysäuren haben wir zunächst die *o*-Nitrophenyl- β -milchsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen, in der Erwartung, dass dieselbe unter der Einwirkung von Phosgen und Pyridin entweder in das von dem Einen von uns¹⁾ schon vor 19 Jahren dargestellte, zugehörige β -Lacton oder in polymolekulare, cyclische Anhydride übergehen würde, was jedoch nicht der Fall ist.

Als Reactionsproduct wurde überhaupt keine neutrale, sondern eine saure Verbindung, nämlich *o*-Nitrozimmtsäure, erhalten, und es gelang unter gleichen Bedingungen, die Phenyl- β -milchsäure in Zimmtsäure überzuführen.

Da sich diese Reaction schon bei 0° vollzieht, dürfte sie auch in manchen Fällen ein praktisches Interesse für die Darstellung ungesättigter Säuren aus den β -Oxysäuren bieten, und zwar um so mehr, als die Ausbeute an ungesättigter Säure nichts zu wünschen übrig lässt.

Den Reactionen, welche sich bei der Einwirkung von Phosgen und Pyridin auf die α - und β -Oxysäuren abspielen, ist demnach gemeinsam, dass sie beide zu wasserärmeren Endproducten führen, jedoch erfolgt die Anhydridbildung in durchaus verschiedener Weise und führt bei den α -Oxysäuren zu neutralen, di- und poly-molekularen cyclischen Estern $\left(\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \right)_x$, bei den β -Oxysäuren zu den zugehörigen ungesättigten Säuren $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2208 [1883].

Experimenteller Theil.

Benzilid.

Leitet man unter Kühlung mit Eis in eine Lösung von 8 g Benzilsäure in 120 g Pyridin unter Umschütteln ca. 5.5 g Phosgen ein, so wird die Lösung etwas dunkel, und es krystallisirt salzsaures Pyridin aus; giesst man die Flüssigkeit dann nach einigen Stunden in mit Eis gekühltes Wasser, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, den man abfiltrirt und nach dem Trocknen in Aether aufnimmt. Beim Eindunsten gelingt es dann, Krystalle vom Schmp. 194° zu isoliren, die in ihren Eigenschaften vollständig mit dem bekannten Benzilid übereinstimmen, dessen Schmelzpunkt von Klinger und Standke bei 196° gefunden wurde.

Diphenylglykolid.

Lässt man in der beim Benzilid beschriebenen Weise 6.6–6.8 g Phosgen auf eine Lösung von 10 g Mandelsäure in 120 g Pyridin einwirken, und trägt die Reaktionsmasse nach einigen Stunden in mit Eis versetztes Wasser ein, so scheidet sich in guter Ausbeute ein schwach gelb gefärbtes, chlorfreies Rohproduct ab, welches in Soda unlöslich ist und aus mehreren Anhydriden besteht. Erbitzt man dasselbe mit Anilin oder *p*-Phenetidin ca. 5 Stunden auf 120 – 130° , so entsteht das Mandelsäure-Anilid, resp. *p*-Phenetidid.

Wird das gut getrocknete Rohproduct in der Kälte mit Aether extrahirt, so nimmt dieser eine amorphe Substanz auf, welche in gereinigtem Zustand zwar die Zusammensetzung eines cyclischen Mandelsäureesters besitzt, der aber alle sonstigen Kriterien einer einheitlichen Verbindung fehlen.

Kocht man den von dieser Verbindung befreiten Rückstand nun mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels das Diphenylglykolid in krystallisirter Form. Am zweckmässigsten isolirt man dasselbe, indem man den erwähnten Rückstand in heissem Aceton auflöst und die Flüssigkeit langsam verdunsten lässt; es krystallisirt hierbei die Verbindung aus, und in der Lösung verbleiben amorphe Anhydride, die auf Zusatz von Wasser ölig ausfallen, allmählich wieder erstarren und nicht weiter untersucht wurden.

Zur Reinigung wurde das Diphenylglykolid aus Aceton umkrystallisirt und dabei in Blättchen vom Schmp. 240° erhalten. Die Verbindung lässt sich auch aus Toluol umkrystallisiren und ist in Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig schwer löslich.

0.2005 g Sbst.: 0.5297 g CO_2 , 0.0826 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 72.05, » 4.58.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Aceton bestimmt.

0.0887 g Sbst. in 28.1 g Aceton erhöhen den Sdp. um 0.02° . — 0.1032 g Sbst. in 25.4 g Aceton erhöhen den Sdp. um 0.03° .

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. M 268. Gef. M 263, 217.

Tetramethylglykolid.

Fügt man unter den bekannten Bedingungen 9.5 g Phosgen zu einer Lösung von 10 g Oxyisobuttersäure in der zehnfachen Menge Pyridin und giesst die Flüssigkeit nach einigen Stunden auf Eis, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus, so erhält man einen Extract. Derselbe wird nacheinander mit verdünnter Säure, Soda und Wasser durchgeschüttelt, nach dem Trocknen über entwässertem Natriumsulfat auf dem Wasserbade eingeengt und schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure vollends eingedunstet. Hierbei bleibt eine Krystallmasse zurück, der noch hartnäckig ein gelbes Oel anhaftet, von dem sie durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit und dann aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisirt wurde, aus dem sie sich in schönen blättrigen Krystallen abscheidet. Zur vollständigen Reinigung haben wir diese Verbindung, das Tetramethylglykolid, im Vacuum destillirt; es ging unter 11 mm Druck bei 86° über und erstarrte schon im Kühlrohr zu einer weissen Krystallmasse, die bei $78-79^{\circ}$, also auffallend nahe der α -Oxyisobuttersäure, schmilzt deren Schmp. 79° ist. Von letzterer Säure unterscheidet sie sich aber schon dadurch, dass sie in Wasser und Soda unlöslich ist.

0.1724 g nicht destillirte Sbst.: 0.3562 g CO_2 , 0.1079 g H_2O .

0.1793 g destillirte » : 0.3685 » » , 0.112 » » .

$C_8H_{12}O_4$. Ber. C 55.82, H 6.98.

Gef. » 56.35, 56.02, » 6.96, 6.94.

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ermittelt:

0.1479 g Sbst. in 12.5 g Benzol ergaben eine Depression von 0.36° .

0.2213 » » » 12.5 » » » » » » 0.53° .

$C_8H_{12}O_4$. Ber. M 176. Gef. M 177, 180.

Einwirkung von Phosgen auf Phenyl- β -Milchsäuren.

Leitet man in eine Pyridinlösung von 1 g Phenyl- β -milchsäure unter Kühlung einen geringen Ueberschuss der molekularen Menge, nämlich 0.7 g, Phosgen ein und giesst die Flüssigkeit nach einigen Stunden auf Eis, so scheidet sich nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure Zimmtsäure ab; unter den gleichen Umständen liefert *o*-Nitrophenyl- β -milchsäure *o*-Nitrozimmtsäure.