

388. Otto Dimroth und Heinrich Feuchter: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. Juni 1903.)

Vor vielen Jahren hat van't Hoff in seiner »Lagerung der Atome im Raum«<sup>1)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass bei solchen Derivaten des Allens,  $H_2C:C:CH_2$ , in welchen die vier Wasserstoffatome durch vier von einander verschiedene Radicale ersetzt sind, und auch schon in Verbindungen vom Typus  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C:C < \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$  Isomeren zu erwarten sind, und zwar nicht vom Charakter der geometrischen Isomerie der Aethylenderivate, sondern enantiomorphe Formen, welche sich also durch Spaltung in optisch-active Componenten zerlegen lassen müssten. Dies ergibt sich daraus, dass die vier Wasserstoffe des Allens die Ecken eines rhombischen Sphenoids einnehmen<sup>2)</sup>.

Diese sich aus dem Tetraëdermodell des Kohlenstoffatoms ableitende Folgerung ist einstweilen wohl fast vergessen worden, jedenfalls scheinen zu ihrer Prüfung noch niemals Versuche angestellt worden zu sein. Der Grund hierfür mag vielleicht in dem Gedanken liegen,

1) Deutsch von Herrmann 1877, S. 14 ff. und 45; 2. Aufl. 1894, S. 75.

2) Ganz analog sollten sich, wie aus dem Modell ersichtlich ist, Verbindungen vom Typus  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C$   $C:C < \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$  und  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C <$   $C <$   $C < \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$  verhalten, wobei durch die punktirten Linien Glieder eines beliebigen Ringsystems angedeutet werden sollen. Auf die zu erwartende Isomerie bei der letzten Klasse von Verbindungen hat kürzlich Aschan (diese Berichte 35, 3396 [1902]) aufmerksam gemacht. Er scheint dabei aber die erwähnte, von van't Hoff aufgestellte Prognose übersehen zu haben; denn er glaubt sich in einem Gegensatz zu van't Hoff's Standpunkt zu befinden, wie unter anderem aus der Bemerkung hervorgeht, dass dieser Fall besonders geeignet sei, »die Irrthümlichkeit des Dogmas darzuthun, dass in jedem activen Körper wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden sein müsse«. Ein solches Dogma ist aber weder von van't Hoff noch von Le Bel aufgestellt worden; beide stehen vielmehr auf dem von Pasteur inaugurierten Standpunkt, dass jede Asymmetrie der Molekel, welche Enantiomorphie hervorruft, zu optischer Activität Veranlassung geben werde. Begreiflicher Weise treten in allen stereochemischen Erörterungen von dem theoretisch zu erwartenden activen Verbindungen diejenigen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen ausserordentlich in den Vordergrund, weil nur von dieser Klasse optisch-active Glieder bis jetzt wirklich dargestellt worden sind.

der sich öfters in der Literatur ausgesprochen findet<sup>1)</sup>, dass Körper vom Allentypus nur höchst schwierig zu entstehen vermöchten.

Diese Ansicht mag zu Recht bestehen, aber immerhin ist kein Grund vorhanden, an eine principielle Unmöglichkeit der Darstellung solcher Verbindungen zu glauben. Denn sowohl das Allen selbst ist isolirt worden<sup>2)</sup>, wie auch eine Reihe anderer Kohlenwasserstoffe<sup>3)</sup>, dessen Zugehörigkeit zur Allenreihe nicht wohl bezweifelt werden kann.

Zur Prüfung der Isomeriefrage würde es sich um die Gewinnung asymmetrischer Basen oder Säuren vom Allentypus handeln, da eine Spaltung in optische Antipoden nothwendig wäre. Von Carbonsäuren war nun zur Zeit, als vorliegende Untersuchung begonnen wurde, ein aus Tetrachlorkohlenstoff und Natriummalonsäureester zu erhaltender Allentetracarbonsäureester<sup>4)</sup> beschrieben. Diese Angabe hat sich, wie inzwischen von dem Einen von uns gezeigt wurde<sup>5)</sup>, als unrichtig erwiesen.

Ferner wird von Goldschmiedt und Knöpfer<sup>6)</sup> eine aus  $\beta\beta$ -Dibromacrylsäureester und Natriummalonsäureester erhaltene Verbindung als Allentricarbonsäureester angesprochen; doch entstand sie nur in minimaler Menge, und ein genügender Constitutionsbeweis

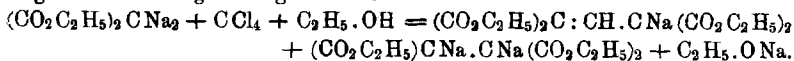
<sup>1)</sup> z. B. Burton und v. Pechmann, diese Berichte 20, 147 [1887].

<sup>2)</sup> Gustavson u. Demjanoff, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 201 [1888].  
Vaubel, diese Berichte 24, 1685 [1891].

<sup>3)</sup> Methylallen, Norton und Noyes, Am. chem. Journ. 10, 430 [1888]; *gem.*-Dimethylallen; Faworsky, Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 392 [1888]; Ipatiew, Journ. für prakt. Chem. [2] 53, 149, 272 [1896]; *gem.*-Methyläthylallen, Ipatiew, Journ. für prakt. Chem. 59, 531 [1899]; *gem.*-Diäthylallen, Ipatiew, ebenda 526; Trimethylallen, Ipatiew, ebenda 53, 153 [1896]; Kerp, Ann. d. Chem. 290, 152 [1896]; Tetramethylallen (?), Henry, diese Berichte 8, 400 [1875]; Ipatiew, Journ. für prakt. Chem. 59, 517 [1899].

<sup>4)</sup> Zelinsky und Doroschewsky, diese Berichte 29, 3374 [1894].

<sup>5)</sup> Dimroth, diese Berichte 35, 2881 [1902]. Damals war eine Arbeit von Bischoff (diese Berichte 28, 2829 [1895]) übersehen worden, welcher ebenfalls die Reaction zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Dinatriummalonsäureester studirt hat. Er erhielt neben dem von Zelinsky erhaltenen Natriumsalz, das von mir als Natriumdicarboxylglutaconsäureester erkannt wurde, eine erhebliche Menge Aethantetracarbonsäureester. Das giebt erwünschten Aufschluss über den Verbleib des vierten Chloratoms im Tetrachlorkohlenstoff; es wird verbraucht, um einen Theil des Malonsäureesters in Aethantetracarbonsäureester überzuführen. Es lässt sich demnach folgende Reaktionsgleichung aufstellen:



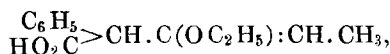
<sup>6)</sup> Monatsh. für Chem. 17, 506 [1896].



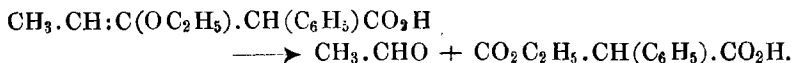
Eine analoge gleichzeitige Entstehung von isomeren Säuren mit verschiedener Stellung der Doppelbindung ist von Fittig<sup>1)</sup> bei der Bildung ungesättigter Säuren aus den  $\beta$ -Halogen- und  $\beta$ -Oxy-Säuren nachgewiesen worden, jedoch bei der Bildung  $\beta$ -chlorirter ungesättigter Säuren aus  $\beta$ ,  $\beta$ -Dichlorsäuren noch nicht beobachtet worden. Beispielsweise sind bei der mehrfach studirten Reaction zwischen Acetessigester und Phosphorpentachlorid nur die beiden geometrisch-isomeren Chlorcrotonsäuren, aber nicht die isomere Säure  $\text{CH}_2:\text{CCl}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  aufgefunden worden.

Die Trennung der isomeren Verbindungen wird dadurch ermöglicht, dass durch Erhitzen des Reactionsproductes mit Wasser unter dem Einfluss der entstehenden concentrirten Salzsäure nur der  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Ester verseift wird und zwar sehr rasch unter lebhafter Entwicklung von Chloräthyl, während der  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigte Ester gegen Salzsäure auffällig beständig ist.

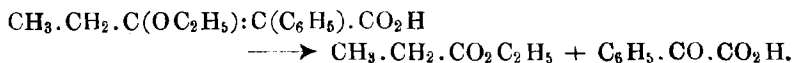
Mit alkoholischem Kali oder auch mit Natriumäthylat erhält man weder aus der  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Säure, noch aus dem  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigten Ester die gesuchte Phenyl-methyl-allencarbonsäure, sondern es wird Chlor gegen Aethoxyl ausgetauscht. Man erhält in letzterem Falle eine Aethoxysäure von der Constitution,



bei welcher die  $\beta$ ,  $\gamma$ -Stellung der Doppelbindung daraus hervorgeht, dass die Säure durch Kaliumpermanganat zu dem Halbesther der Phenylmalonsäure und Acetaldehyd oxydirt wird.



Aus der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chlor- $\alpha$ ,  $\beta$ -pentensäure entstehen isomere Aethoxysäuren, welche bei der Oxydation in Benzoylameisensäure und Propionsäureester zerfallen, was nur mit der Constitution einer  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Säure vereinbar ist:



Von einer solchen sind zwei geometrisch-isomere Säuren zu erwarten. Merkwürdiger Weise aber werden drei wohlcharakterisirte Isomere erhalten, welche sich sämmtlich bei der Oxydation gleich verhalten. Ueber die Art dieser vorerst nicht zu erklärenden Isomerie möchten wir uns erst dann aussprechen, wenn die Umwandlungen der Säuren und eventuelle Umlagerungen eingehend studirt sind, was einstweilen noch nicht ausgeführt werden konnte. Immerhin scheint mir

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283, 60 [1894].

die Spaltung bei der Oxydation genügenden Anhaltspunkt zu geben, um auf Grund derselben der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -Chlorpentensäure, aus welcher die drei Aethoxysäuren gebildet werden, als  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Säure anzusprechen. Freilich ist die Möglichkeit, dass bei der Behandlung der gechlorten Säuren mit Natriumäthylat Umlagerungen eintreten, nicht völlig auszuschliessen. Sicher scheint mir, dass der Chloresther, welcher mit Natriumäthylat die  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigte Aethoxysäure giebt, selbst die Doppelbindung in  $\beta$ ,  $\gamma$ -Stellung enthält; denn bei der Anziehung, welche die Phenyl- und Carbäthoxyl-Gruppe auf die Doppelbindung ausübt<sup>1)</sup>, ist es im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass sich die Doppelbindung von der  $\alpha$ ,  $\beta$ -Stellung nach  $\beta$ ,  $\gamma$  verschiebt.

Dieser  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigte Ester bietet wohl am meisten Aussicht, zu der gesuchten Allenverbindung zu gelangen. Es soll die Einwirkung von Salzsäure abspaltenden Agentien, insbesondere von tertiären Basen, auf denselben näher untersucht werden.

#### Propionylbenzylcyanid.

Die Darstellung des Propionylphenylessigesters geschah nach Analogie der von W. Beckh<sup>2)</sup> beschriebenen Synthese des  $\alpha$ -Phenylacetessigesters (Acetylphenylessigesters) durch Condensation von Benzylcyanid mit Propionsäureester und Verseifung und Esterificirung des so erhaltenen Propionylbenzylcyanids. Letzteres ist schon von Walther und Schickler<sup>3)</sup> dargestellt worden. Da jedoch die von uns beobachteten Eigenschaften desselben nicht mit der Beschreibung der beiden Autoren übereinstimmen, sei die von uns angewandte Condensationsmethode kurz beschrieben:

Zu einem Gemenge von 51 g Propionsäureester und 58.5 g Benzylcyanid bringt man auf einmal 34 g (gleiche Moleküle) trocknes, gepulvertes Natriumäthylat<sup>4)</sup> und vermischt die Materialien innig. Man kühlt zuerst  $\frac{1}{4}$  Stunde in Eis, lässt dann  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Zimmertemperatur stehen und setzt schliesslich zur Vollendung der Reaction noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf ein kochendes Wasserbad. Dabei wird ständig kräftig geschüttelt. Das erhaltene Natriumsalz wird in Wasser gelöst und die Lösung durch zweimaliges Ausäthern von unverändertem Material befreit. Durch Zusatz von Salzsäure fällt das Nitril als schwach gefärbtes Oel aus, das rasch zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Es ist, gut getrocknet, für die weitere Verarbeitung genügend rein. Die Ausbeute beträgt 70–80 pCt. der Theorie.

1) Fittig, Ann. d. Chem. 283, 297 [1894]; Thiele, Ann. d. Chem. 319, 198 [1901].

2) Diese Berichte 31, 3160 [1890].

3) Journ. für prakt. Chem. [2] 55, 344 [1897].

4) Im Gegensatz zu Essigester giebt Propionsäureester bei Condensation mit Natriumäthylatlösung schlechte Resultate.

Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde das Propionylbenzylecyanid in wolligen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 70° erhalten. Es ist flüchtig mit Wasserdämpfen, löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Aether, schwer in Ligroin. Bei allen Versuchen wurden stets dieselben Eigenschaften beobachtet. Walther und Schickler erhielten ihr Nitril aus Alkohol in wasserhellen, harten Tafeln vom Schmp. 58°. Es liegt die Vermuthung nahe, dass hier zwei desmotrope Formen vorliegen. Versuche zur Umlagerung wurden nicht angestellt. Die von uns erhaltene, bei 70° schmelzende Substanz ist vielleicht die Enolform, da sie sich momentan in verdünnten Alkalien löst und da die alkoholische Lösung mit Kupferacetat sofort ein hellgrünes Kupfersalz ausscheidet. Auch die Eisenchloridreaction tritt momentan ein, sie ist in alkoholischer Lösung gelbgrün und geht auf Zusatz von Natriumacetat in ein dunkles Violetroth über. Beide Färbungen verschwinden rasch beim Stehen.

0.1673 g Sbst.: 0.4683 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O. — 0.1714 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 724 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 76.3, H 6.3, N 8.1.

Gef. » 76.3, » 6.4, » 8.2.

#### Propionylphenylessigester.

Es wurde derselbe Weg eingeschlagen, den Beckh bei der Darstellung des  $\alpha$ -Phenylacetessigesters genommen hatte, nämlich zunächst aus dem Nitril der Imidoäther gewonnen und dieser nach Entfernung der überschüssigen Salzsäure in den Carbonsäureester übergeführt.

150 g Nitril wurden in 150 g absolutem Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt, wobei mässig gekühlt wird. Bei zu starker Kühlung erfolgt sehr lästige Abscheidung fester Substanz, bei zu starker Erwärmung ist Zersetzung des Imidoäthers zu befürchten. (Bildung des Säureamids, siehe unten.) Man lässt über Nacht stehen, verjagt den Ueberschuss von Alkohol und Salzsäure, am besten im Kolben mit eingefügter Capillare im Vakuum bei einer Temperatur von 30—40°. Der salzsaure Imidoäther bleibt als zähe, dicke Masse zurück. Er wurde mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und dann ebensoviele Wasser zugegeben. Die Lösung bleibt zunächst klar, bald aber tritt Erwärmung ein und es scheidet sich Salmiak aus. Eventuell ist zur Einleitung der Reaction zuerst einige Erwärmung nöthig. Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren erheblich besser, als wenn man nach Beckh mit nur einem Molekül Wasser operirt. Sie beträgt 80 pCt. der Theorie. Auch zur Darstellung des  $\alpha$ -Phenylacetessigesters empfiehlt sich diese Modification der Beckh'schen Arbeitsweise.

Der Siedepunkt des Propionyl-phenyl-essigesters liegt unter 18 mm Druck bei 154—156°. Er stellt eine farblose, stark lichtbrechende, glykoldicke, neutrale Flüssigkeit dar von schwach esterartigem Geruch, löst sich klar in Natronlauge und giebt mit Kupferacetat ein öliges

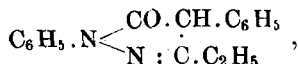
**Kupfersalz.** In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid ein tief dunkles Violet, das auf Zusatz von Natriumacetat in Braunroth umschlägt.

0.1423 g Sbst.: 0.3700 g CO<sub>2</sub>, 0.0916 g H<sub>2</sub>O. — 0.1495 g Sbst.: 0.3884 g CO<sub>2</sub>, 0.0959 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.9, H 7.3.

Gef. » 70.9, 70.9, » 7.2, 7.2.

Zur Charakterisirung wurde der Ester mit Phenylhydrazin condensirt. Es bildet sich beim Kochen der Componenten in Eisessiglösung das 1-Phenyl-3-äthyl-4-phenyl-pyrazolon,



das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Der Schmp. liegt bei 197°.

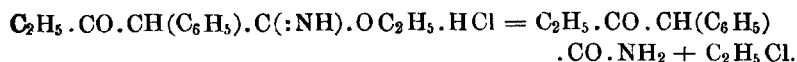
0.1434 g Sbst.: 0.4060 g CO<sub>2</sub>, 0.0824 g H<sub>2</sub>O. — 0.1546 g Sbst.: 14.4 ccm N (12°, 742 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 77.3, H 6.1, N 10.6.

Gef. » 77.2, » 6.4, » 10.8.

Propionylphenylacetamid, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO.NH<sub>2</sub> (oder Enolform), wurde gelegentlich der Ausarbeitung der Darstellungsmethode des Esters erhalten, als in folgender Weise verfahren wurde.

Die absolut ätherische Lösung des Propionylbenzylecyanids wurde mit einem Molekül Alkohol versetzt und mit Salzsäure gesättigt, dann zur Entfernung des Aethers und der Salzsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei entwickelt sich Chloräthyl und das Säureamid scheidet sich aus nach der Gleichung:



Das Amid krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 114—116°; es ist löslich in Natrontauge und giebt in alkoholischer Lösung eine intensiv violette Eisenchloridreaction.

0.1469 g Sbst.: 0.3728 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O. — 0.1974 g Sbst.: 13.3 ccm N (17°, 740 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.1, H 6.8, N 7.3.

Gef. » 69.2, » 6.7, » 7.6.

Dass wirklich das dem Propionylphenylessigester entsprechende Amid vorliegt, geht daraus hervor, dass es mit Phenylhydrazin dasselbe Pyrazolon giebt wie jener.

#### Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylessigester.

Zu 45 g auf 0° abgekühltem Ester wird wenig mehr als ein Molekül Phosphorpentachlorid, 45 g statt 42.5, zugegeben. Die Einwirkung

findet unter Salzsäureentwicklung ruhig statt, ohne dass weitere Kühlung nothwendig ist. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit 6 Volumen Wasser versetzt. Das Gemisch erwärmt sich und nun beginnt bei etwa  $50^{\circ}$  eine sehr lebhaft entwickelte Entwicklung von Chloräthyl. Schliesslich wird noch 10 Minuten gekocht. Die Chloräthylbildung ist dann vollständig zu Ende. Man erhält zwei Reactionsproducte, einen neutralen Antheil, aus unverseiften Estern bestehend und einem Gemisch mehrerer Säuren. Letzteres bildete etwa 60 pCt. vom Gewicht des Ausgangsmaterials. Auffallend ist, dass der unverseift gebliebene Theil durch längeres Kochen mit Salzsäure sich nicht verseifen lässt; selbst 7-stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure lässt ihn, von einer Braunfärbung abgesehen, im Wesentlichen unverändert. Die Trennung geschieht in der Weise, dass zuerst ausgeäthert wird und die ätherische Lösung so lange mit kleinen Mengen verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt wird, als die alkalische Reaction bestehen bleibt. Aus der alkalischen Lösung lassen sich die Säuren als Oel fällen, das bald erstarrt.

#### A. Der neutrale Antheil

besteht der Hauptsache nach aus  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -Chlor- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -pentensäureester,  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Ihm haftet noch etwas unveränderter Propionylphenylestergester an, der sich durch seine Eisenchloridreaction verräth. Durch fractionirte Destillation lassen sich die beiden Ester nicht scheiden, wohl aber durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure, wodurch der Ketoester zerstört wird oder auch durch längeres Turbiniren mit Natronlauge, wobei er in Lösung geht.

Der so gereinigte Ester wird mehrfach fractionirt destillirt. Nach einem nicht unerheblichen Verlauf destillirt der Chlorester bei  $159$ — $161^{\circ}$  unter 18 mm Druck. Die Menge des erhaltenen reinen Esters beträgt etwa 15 pCt. des angewandten Propionylphenylestergesters. Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von anisartigem Geruch.

0.1310 g Sbst.: 0.3130 g  $\text{CO}_2$ , 0.0750 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1183 g Sbst.: 0.2838 g  $\text{CO}_2$ , 0.0677 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1545 g Sbst.: 0.0938 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2020 g Sbst.: 0.1201 g  $\text{AgCl}$ .

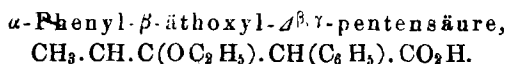
$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. C 65.4, H 6.3, Cl 14.9.

Gef. » 65.2, 65.4, » 6.4, 6.4, » 15.0, 14.7.

Verhalten gegen alkoholisches Kali: Das Chlor des  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -Chlor- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -pentensäureesters ist leicht beweglich. Beim Eintragen des Esters in überschüssiges, 10-procentiges, alkoholisches Kali (4 Mol.) beginnt sofort unter Wärmeentwicklung Abscheidung von Chlorkalium. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasser-



bade noch 2—3 Stdn. erhitzt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, durch Ausäthern von Spuren beigemengten Oels befreit, und die Lösung durch eingeworfenes Eis gekühlt, mit Aether überschichtet und durch vorsichtigen Zusatz der eben nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure die Säure in Freiheit gesetzt. Die nach jedem Zusatz von Schwefelsäure ausfallende Säure muss sofort in Aether aufgenommen werden. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und dann im Vacuum vom grössten Theil des Aethers befreit. Beginnt die Säure auszukrystallisiren, so wird noch etwas Petroläther zugesetzt. Nach einigem Stehen in der Kälte werden centimetergrosse, sehr regelmässig ausgebildete, 6-eckige, schief abgeschnittene Tafeln erhalten. Man gewinnt aus 12 g Ester 4.6 g reine Säure. Zur Analyse wurde sie nochmals aus Aether-Ligroin umkrystallisirt. Sie erwies sich als



Die Säure krystallisirt mit einem Molekül Wasser, sie ist ungewein leicht zersetzlich. Bei 86—87° schmilzt sie unter lebhafter Kohlendioxydabspaltung. Beim Versuch, der Säure das Krystallwasser durch Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure zu entziehen, zerfloss sie meist nach wenigen Stunden zu einem neutralen Oel. Auch beim Aufbewahren im Präparatenglas tritt die Zersetzung langsam ein, dagegen scheint sie sich unter Ligroin längere Zeit zu halten. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Eisenchlorid. Die alkoholische Lösung wird dadurch nicht sofort gefärbt, nach einigen Minuten aber erhält man ein intensives Violet bis Brauroth. Nach längerem Stehen mit Alkohol allein tritt auf Eisenchloridzusatz die Farbreaction nicht sofort ein. Es ist also offenbar das Eisenchlorid, welches die Säure in eine neue, Eisenchlorid färbende Verbindung verwandelt. Die Analyse der Aethoxysäure gab folgende Zahlen:

0.1918 g Sbst.: 0.4594 g CO<sub>2</sub>, 0.1304 g H<sub>2</sub>O — 0.1187 g Sbst.: 0.2855 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 65.6, H 7.6.  
Gef. » 65.3, 65.6, » 7.6, 7.6.

Titration (Indicator Phenolphthaleïn): 0.2131 g Sbst.: 8.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kallauge. Ber. 8.90 ccm.

Kupfersalz: Kupfersulfat fällt aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes der Säure einen hellgrünen Niederschlag aus. Das Kupfersalz wird aus der Lösung in kaltem Alkohol durch Zusatz von wenig Wasser als hellblaues Pulver erhalten, aus Chloroformlösung durch Zufügung von Ligroin als feine, sternförmig gruppirte, helle Nadeln.

Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Schmp. 115—116° unter Gasentwicklung.

Das lufttrockne Salz erleidet im Exsiccator keinen Gewichtsverlust.

0.1009 g Sbst.: 0.0157 g CuO.

$(C_{13}H_{15}O_3)_2Cu$ . Ber. Cu 12.7. Gef. Cu 12.4.

Aus der Mutterlauge der Phenyläthoxypentensäure erhält man beim Einengen noch chlorhaltige Säuren, darunter eine kleine Menge der später zu beschreibenden Phenylchlorpentensäure vom Schmp. 121°. Die letzte Mutterlauge schliesslich, durch Natroulauge von den sauren Bestandtheilen befreit, ist ein neutrales Oel, das bei 16 mm Druck bei 111°, bei 737 mm bei 221—223° siedet und durch Analyse und Eigenschaften als Benzyläthylketon identificirt werden konnte. Es ist also theilweise Spaltung der Aethoxysäure eingetreten.

Oxydation der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -äthoxyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -pentensäure.

Zur Feststellung der Lage der Doppelbindung in der Aethoxysäure wurde dieselbe der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen. 3.5 g Aethoxysäure wurden in wenig Natronlauge gelöst und mit 200 ccm Wasser verdünnt. Die Oxydation wird durch langsames Zutropfenlassen von 800 ccm 4-procentiger Kaliumpermanganatlösung (2 Moleküle Sauerstoff) bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur ausgeführt. Es tritt sofort der Geruch des Acetaldehyds auf. Das Filtrat des Braunsteinniederschlags wird eingeeengt, mit etwas Natronlauge versetzt und einige Stunden unter Rückfluss gekocht, um den Halbester der Phenylmalonsäure zu verseifen. Durch Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Aether erhält man die Phenylmalonsäure zunächst als dickes, braunes Oel, das in der Kälte bald erstarrt. Durch Abpressen auf Thon und Krystallisation aus Aether-Benzol oder Aether-Ligroin wird sie rein und zeigt scharf die von W. Wislicenus<sup>1)</sup> für Phenylmalonsäure angegebenen Eigenschaften, krystallisirt aus Wasser »in glänzenden Prismen, die zu strahligen Aggregaten vereinigt sind«. Vor allem charakteristisch ist der Schmelzpunkt, der bei 152° liegt. Unter Kohlendioxydentwicklung entsteht Phenylessigsäure, die nach dem Erstarren bei 76° schmilzt.

## B. Die Säuren,

welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigeste und partielle Verseifung des Reactionproducts erhalten werden, wurden einer sorgfältigen fractionirten Krystallisation aus Benzol unterworfen. Man erhält dann in einer Ausbeute von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1091 [1894].

etwa ein Drittel der Rohsäure eine einheitliche, bei 121° schmelzende Säure, welche bei weiterem Umkrystallisiren Schmelzpunkt und Eigenschaften nicht mehr ändert. Aus der Mutterlauge konnte trotz vieler Versuche eine Säure von zweifelloser Homogenität nicht mehr gewonnen werden.

Die bei 121° schmelzende Säure ist  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-pentensäure, und zwar wahrscheinlich die  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Säure  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CCl:C(C}_6\text{H}_5\text{).CO}_2\text{H}$ . Sie krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden, weichen, verfilzten Nadelchen, die an der Luft rasch ihren Glanz verlieren, aus Ligroin in langen, glasglänzenden, grossen Nadeln. Sie ist schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, bei Wasserbadtemperatur sublimirt sie.

0.1280 g Sbst.: 0.2948 g  $\text{CO}_2$ , 0.0585 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1617 g Sbst.: 0.1100 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. C 62.7, H 5.2, Cl 16.9.

Gef. » 62.8, » 5.1, » 16.8.

Titration (Indicator Phenolphthalein), 0.2054 g Sbst.: 9.8 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge. Ber. 9.8 ccm.

Gegen Kaliumpermanganat zeigt die Säure eine auffallende Beständigkeit. Eine sodaalkalische Lösung wird in der Kälte erst nach 10 Minuten merklich oxydirt.

Einwirkung von alkoholischem Kali und von Natriumäthylat. Als Ausgangsmaterial zu diesen Versuchen diente stets eine zweifellos einheitliche Säure vom Schmp. 121°, niemals die rohen Chlorsäuren. Trotzdem werden als Reactionsproducte stets mehrere Säuren erhalten, unter welchen sich aber die gesuchte Phenylmethylallencarbonsäure nicht findet. Es entstehen vielmehr drei isomere Säuren, welche sich von der Phenylchlorpentensäure durch Austausch von Chlor gegen Aethoxyl ableiten und welche nach dem Resultat der Oxydation als  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigt anzusprechen sind. Da die Ursache der Isomerie unbekannt ist, sollen die drei Säuren mit Nummern, als  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -äthoxyl- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -pentensäure I, II und III bezeichnet werden.

Zur Gewinnung der Aethoxysäuren wurde entweder mit alkoholischem Kali im Rohr auf 140—160° erhitzt, oder, was sich mehr empfiehlt, mit überschüssigem Natriumäthylat ( $3\frac{1}{2}$  Moleküle) in absolut alkoholischer Lösung zuerst 4 Stdn. am Rückflusskühler gekocht und dann zur Vollendung der Chlorabspaltung im Oelbad bei einer Badtemperatur von 120—130° (Innentemperatur 115°) der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Die Trennung der Isomeren gestaltet sich je nach den Mengenverhältnissen, in denen sie vorhanden sind, und die mit den Darstellungsbedingungen variiren, etwas verschieden. Es sei ein Trennungsversuch beschrieben, bei welchen die Aethoxysäuren mit Natriumäthylat dargestellt waren.

Der weisse, krystallinisch erstarrte Rückstand der Natriumsalze wurde in Wasser gelöst, die schwach getrübbte Lösung ausgeäthert, dann durch eingeworfenes Eis gekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis eben keine Ausfällung mehr erfolgt. Nach jedem Säurezusatz wird die ölig ausfallende Aethoxysäure sofort mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether im Vacuum abgetrieben. Der Rückstand, eine mit wenig Oel durchtränkte, krystallinische Masse, wird der fractionirten Krystallisation aus Petroläther unterworfen. Man löst in gelinder Wärme und überlässt der Krystallisation. Nach mehrstündigem Stehen war die als I bezeichnete Aethoxysäure ausgeschieden, in centimetergrossen, halbkugeligen Krystalldrusen, die, auf dem Filter gesammelt, in glänzende, weisse, dünne Blättchen zerfallen. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei  $92^{\circ}$  unter träger Kohlensäureentwicklung. Er ändert sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr. Die Mutterlauge wurde noch längere Zeit stehen gelassen. Man erhält dann die als II zu bezeichnende Aethoxysäure entweder rein (in durchsichtigen, 6-seitigen Tafeln) oder mit I vermischt in weissen Krusten an der Wandung des Gefässes. Durch Lösen in Aether und Zusatz von etwas Ligroin wird die Aethoxysäure II in grossen, 6-seitigen, schief zugeschnittenen Tafeln erhalten. Aus Aether-Ligroin krystallisirt aus einem Gemenge der Säuren I und II stets II zuerst aus und erst bei starkem Einengen der Lösung kommen die charakteristischen Drusen von I zum Vorschein. Dagegen krystallisirt aus reinem Ligroin, wahrscheinlich abhängig von den verhältnissmässigen Mengen oder von dem Vorhandensein von Krystallkeimen, manchmal I, oftmals aber auch II zuerst aus, zuweilen auch beide gleichzeitig.

Aethoxysäure II besitzt nahezu denselben Schmelzpunkt wie Säure I, nämlich  $92-93^{\circ}$ , ebenfalls unter träger Kohlensäureentwicklung.

Aethoxysäure III ist in den letzten Mutterlaugeen enthalten. Wenn man diese in offenen Schalen zum Verdunsten bringt, so hinterbleibt eine öldurchtränkte Krystallmasse. Sie wird mit wenig kaltem Petroläther ausgezogen, wobei die isomeren Säuren grösstentheils ungelöst bleiben. Beim langsamen Verdunsten der Lösung erhält man die Säure III neben I. Erstere schießt in langen, federartigen, seidenglänzenden Krystallnadeln an, die aufrecht emporragen, während die Drusen der Säure I am Boden gruppirt sind. Dies ermöglicht eine leichte mechanische Trennung. Die Säure III schmilzt bei  $108^{\circ}$  und zersetzt sich bei langsamem Erwärmen erst bei etwa  $126^{\circ}$ .

#### Analyse der drei Aethoxysäuren.

Säure I. 0.1010 g Sbst.: 0.2620 g  $\text{CO}_2$ , 0.0644 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — Säure II. 0.1046 g Sbst.: 0.2718 g  $\text{CO}_2$ , 0.0680 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — Säure III. 0.1460 g Sbst.: 0.3790 g  $\text{CO}_2$ , 0.0959 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_{13}H_{16}O_3$ . Ber. C 70.9.

H 7.3.

Gef. » I. 70.8, II. 70.9, III. 70.8. » I. 7.2, II. 7.3, III. 7.4.

Titration von I (Indicator Phenolphthalein), 0,2428 g Sbst.: 11.0 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge. Berechnet 11.0.

Kupfersalze der drei  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Säuren. Zur Kennzeichnung der drei Säuren dienen ausser den sehr charakteristischen Krystallformen die Eigenschaften der Kupfersalze.

Aethoxysäure I. Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt Kupferulfat das Kupfersalz als Oel aus, das zu einer zähen Masse zusammenbackt und sehr langsam amorph fest wird. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Aus diesen Lösungsmitteln wird das Kupfersalz stets als Oel erhalten, das langsam zu einer amorphen spröden Masse erstarrt, die bei etwa  $132-133^\circ$  schmilzt und sich bei  $140-145^\circ$  unter Gasentwicklung zersetzt.

Aethoxysäure II. Das Kupfersalz fällt als lebhaft grünes, krystallinisches Pulver aus. In kaltem Alkohol gelöst und mit etwas Wasser versetzt erhält man fast rechteckige, mikroskopische Tafeln von der Farbe des Schweinfurter Grün. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aether. In Ligroin ist es leicht löslich und bleibt beim Abdunsten amorph zurück (Unterschied von Aethoxysäure III). Es enthält ein Molekül Krystallwasser, das im Exsiccator leicht abgegeben wird. Das wasserfreie Salz schmilzt bei  $144-145^\circ$  zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Erst bei ca.  $160^\circ$  tritt merkliche Zersetzung ein.

0.1138 g Sbst. verlieren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0040 g  $H_2O$ .  
( $C_{13}H_{15}O_3$ )<sub>2</sub>Cu.H<sub>2</sub>O. Ber.  $H_2O$  3.5. Gef.  $H_2O$  3.5.

0.1098 g Sbst. vacuumtrocken: 0.0171 g CuO.  
( $C_{13}H_{15}O_3$ )<sub>2</sub>Cu. Ber. Cu 12.7. Gef. Cu 12.5.

Aethoxysäure III. Das Kupfersalz fällt in grünen Flocken aus, die auf dem Filter gesammelt zu einer firnissartigen, klebrigen Masse zerfliessen. Durch Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroin erhält man das Salz leicht krystallisirt in lebhaft glänzenden, smaragdgrünen Krystallen von regelmässiger, kurz prismatischer Form. Schmp.  $135^\circ$ , Zersetzungspunkt etwa  $143^\circ$ . In Ligroin ist das Salz schwer löslich, aus alkoholischer Lösung kommt es auf Wasserzusatz ölig heraus.

Oxydation der drei  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aethoxysäuren. Es wurde so verfahren, dass die Säuren in wenig Soda gelöst wurden und bei einer  $0^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur unter Turbinenrührung Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt zugetropft wurde. Die Erscheinungen waren bei den drei Säuren durchaus dieselben: jeder einfallende Tropfen wurde momentan entfärbt, bis die berechnete Menge des Oxydationsmittels verbraucht war. Bei einem Ueberschuss derselben bleibt die Farbe längere Zeit bestehen. Schon

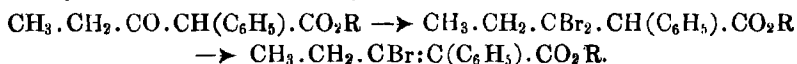
zu Beginn der Oxydation tritt intensiver Geruch nach Propionsäure ester auf. Das Filtrat vom Braunstein wurde angesäuert und mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, worauf sich reines Benzoylameisensäure-phenylhydrazon <sup>1)</sup> ausscheidet. Nach einigem Stehen wurde dies abgesaugt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Menge desselben betrug bei Säure I 75 pCt., bei II 80 pCt. und bei Säure III 84 pCt. der theoretischen. Das Hydrazon wurde jedesmal aus Essigsäure umkrystallisirt, durch den Schmp. 154<sup>0</sup> und ausserdem in zwei Fällen durch Analyse identificirt.

### 389. Otto Dimroth und Heinrich Feuchter: Kohlenoxydspaltung des $\alpha$ -Brom-propionyl-phenylestigers.

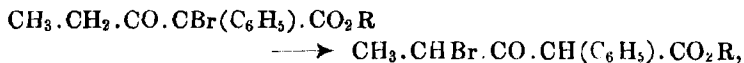
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. Juni 1903.)

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung dargelegten Gründen wurde die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Propionylphenylestiger studirt, in der Absicht, zu dem  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -brompentensäureester zu gelangen:



Ersatz von Ketosauerstoff durch Brom mit Hilfe von Phosphorpentabromid ist zwar nicht häufig, aber doch in einigen Fällen mit Erfolg ausgeführt worden. Es ergab sich aber, dass das Phosphorpentabromid nicht in der erwarteten Weise reagirt, es wirkt vielmehr wie freies Brom substituierend ein. Auch Zusatz von Phosphortribromid ändert nichts an diesem Resultat. Man erhält dieselben Producte durch Einwirkung von freiem Brom, nämlich  $\alpha$ -Brom-Propionyl-phenyl-essigester, und dieser lagert sich beim Stehen mit Bromwasserstoffsäure in  $\gamma$ -Brom-Propionyl-phenyl-essigester um,



genau so wie nach den Versuchen von Hantzsch <sup>2)</sup> und von Conrad <sup>3)</sup> aus Acetessigester und Brom zuerst  $\alpha$ -Bromacetessigester er-

<sup>1)</sup> Elbers, Ann. d. Chem. 227, 341 [1885]; E. Fischer, diese Berichte 29, 210 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 355, 3168 [1894].

<sup>3)</sup> Ebenda 29, 1042 [1896].