

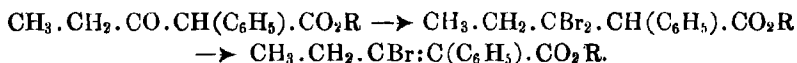
zu Beginn der Oxydation tritt intensiver Geruch nach Propionsäure ester auf. Das Filtrat vom Braunstein wurde angesäuert und mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, worauf sich reines Benzoylameisensäure-phenylhydrazon ¹⁾ ausscheidet. Nach einigem Stehen wurde dies abgesaugt, gewaschen 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. 154⁰ und ausserdem in zwei Fällen durch Analyse identificirt.

389. Otto Dimroth und Heinrich Feuchter: Kohlenoxydspaltung des α -Brom-propionyl-phenylestigers.

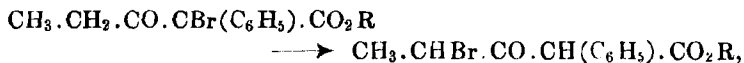
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(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 α -Phenyl- β -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 α -Brom-Propionyl-phenyl-essigester, und dieser lagert sich beim Stehen mit Bromwasserstoffsäure in γ -Brom-Propionyl-phenyl-essigester um,



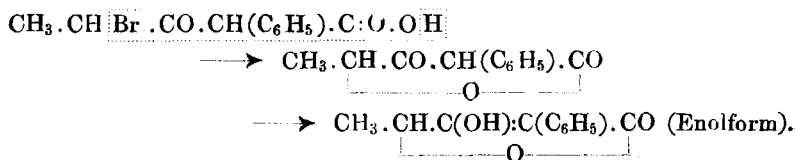
genau so wie nach den Versuchen von Hantzsch ²⁾ und von Conrad ³⁾ aus Acetessigester und Brom zuerst α -Bromacetessigester er-

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

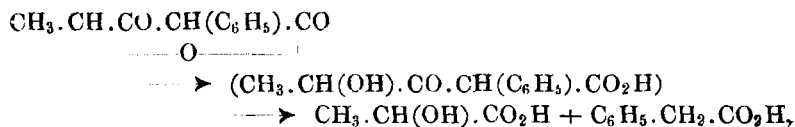
²⁾ Diese Berichte 27, 355, 3168 [1894]. ³⁾ Ebenda 29, 1042 [1896].

halten wird, der sich mit Bromwasserstoff zu γ -Bromacetessigester isomerisirt.

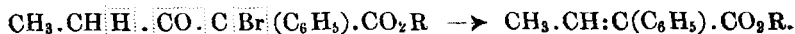
Die gebromten Propionyl-phenyl-essigester wurden nicht in reinem Zustand isolirt, sondern deren Zersetzungsproducte, die bei der Wasserdampfdestillation gebildet werden. Beim γ -Brom-Propionyl-phenyl-essigester ist dies eine Verbindung, welche sich als 1-Phenyl-3-methyl-tetronsäure erwiesen hat, ein Analogon der Tetronsäure, die aus γ -Bromalkylacetessigestern erhalten werden können und deren Constitution durch die schönen Untersuchungen von L. Wolff¹⁾ sichergestellt sind:



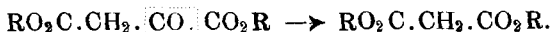
Die 1-Phenyl-3-methyltetronsäure verhält sich wie der Stammkörper, besitzt ausgesprochen saure Eigenschaften und lässt sich durch kochendes Barytwasser in Phenylelessigsäure und Milchsäure spalten.



genau so, wie sich die 1-Methyltetronsäure in Propionsäure und Glykolsäure zerlegen lässt. Da die Tetronsäuren sehr gut studirte Verbindungen sind, konnte dieser Theil der Untersuchung wenig Neues bieten. Weit interessanter ist das Verhalten des α -Brom-Propionyl-phenyl-essigesters bei der Wasserdampfdestillation. Dabei wird nämlich aus der Mitte des Moleküls heraus Kohlenoxyd abgespalten, gleichzeitig tritt Bromwasserstoff aus, und das Reactionsproduct ist Methyl-atropasäureester:



Diese eigenartige Reaction erinnert bis zu einem gewissen Grade an die von W. Wislicenus entdeckte Kohlenoxydspaltung der Oxal-essigester²⁾:



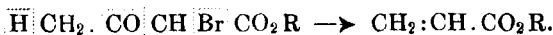
Freilich sind sowohl die Bedingungen der Spaltung — bei den Oxal-essigestern hohe Temperatur, hier Erwärmen mit Wasser — wie

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 1 [1895]; 291, 226 [1896].

²⁾ Diese Berichte 27, 792, 1091 [1894]; 28, 811 [1895]; 31, 551 [1898].

auch der molekulare Bau der kohlenoxydspaltenden Körper recht verschieden. Zudem tritt hier Bromwasserstoff aus. Das Gleichartige besteht in der Häufung negativer Gruppen, welche jedenfalls das bedingende Moment der Reaction vorstellt.

Durch die geschilderte Beobachtung erwächst die Aufgabe, zu untersuchen, ob hier eine allgemeine Reaction vorliegt, ob also alle α -Brom- β -ketosäureester einer ähnlichen Kohlenoxydspaltung zugänglich sind. Beispielsweise könnte aus α -Bromacetessigester Acrylsäureester gebildet werden.



Sobald es die Umstände gestatten, sollen diese Versuche ausgeführt werden.

Experimentelles.

Aus einer Reihe von Versuchen sollen nur diejenigen herausgegriffen werden, welche eine Maximalausbeute einerseits an Methyl-atropa-säureester andererseits an Phenyl-methyl-tetronsäure ergaben. Um ersteren Zweck zu erreichen, ist es nöthig, unter Eiskühlung zu bromiren und den gebildeten α -Bromester, ehe er sich umlagert, sofort weiter zu verarbeiten; im anderen Falle muss gerade umgekehrt das Reactionsproduct nach der Bromirung längere Zeit der Einwirkung des entstandenen Bromwasserstoffs überlassen bleiben, damit die Umlagerung des α -Bromesters in den γ -Ester eine vollständige wird.

Darstellung des Methyl-atropasäureesters.

In 22 g Propionylphenylessigester wird ungefähr die doppelte Menge Eis gegeben und durch Kältemischung abgekühlt. Unter kräftigem Umschütteln werden 16 g Brom (1 Mol.) in kleinen Portionen eingetragen¹⁾. Die Farbe des Broms verschwindet sofort und zum Schluss wird eine gelbroth gefärbte, zähe Masse erhalten. Man nimmt aus der Kältemischung heraus, giebt zur Neutralisation der Bromwasserstoffsäure 28 g (1 Mol.) krystallisirte Soda zu und unterwirft das Ganze der Dampfdestillation. Unter lebhafter Kohlenoxydentwicklung destillirt Methyl-atropasäureester über, der mit Aether extrahirt, getrocknet und im Vacuum destillirt wird. Man erhält 9.7 g innerhalb 10^o destillirenden Esters, entsprechend 50 pCt. der Theorie.

¹⁾ Vergleiche die Darstellung des α -Bromacetessigesters, Conrad, diese Berichte 29, 1043 [1896].

Zur Analyse wurde der Ester nochmals destillirt. Der Siedepunkt der reinen Substanz liegt unter 15 mm Druck bei 128—131°.

0.1046 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.8, H 7.4.

Gef. » 75.7, » 7.5.

Molekulargewichtsbestimmung in Phenol (Eykmann'scher Apparat):

18.69 g Phenol: 0.1416 g Sbst.: 0.30° Depression; 0.2794 g Sbst.: 0.59°; 0.4252 g Sbst.: 0.91°.

Molekulargewicht: Ber. 190. Gef. 189, 190, 188.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation enthält Phenylmethyltetronsäure.

Bei einem mit Phosphorpentabromid ausgeführten Versuch wurde gleichzeitig das entatandene Kohlenoxyd aufgefangen:

Zu einem in einer Kältemischung befindlichen Gemisch von 54 g Phosphortribromid (2 Mol.) und 16 g Brom (1 Mol.) wurden auf einmal 22 g Propionylphenylessigester (1 Mol.) gegeben und gut durchgeschüttelt. Ein grosser Theil des Phosphorpentabromids geht dabei rasch in Lösung. Zur Vollendung der Einwirkung wurde über Nacht bei strenger Winterkälte stehen gelassen. Man giesst dann in Eiswasser, versetzt mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction und unterwirft der Wasserdampfdestillation in einem Kolben, der einerseits mit Kipp'schem Kohlensäureapparat und Dampfkessel, andererseits mit Kühler und Vorlage luftdicht verbunden ist. An die Vorlage schliesst sich, ebenfalls luftdicht verbunden, ein in einer Kältemischung befindliches U-Rohr, zweitens ein mit Kalilauge gefülltes Absorptionsrohr und endlich ein mit Wasser gefüllter Glasballon, um die Gase zu sammeln. Das U-Rohr hatte den Zweck, etwa gebildetes Bromäthyl aufzufangen¹⁾. Nachdem die Luft aus dem gesammten Apparat durch Kohlensäure verdrängt war, wurde mit der Dampfdestillation begonnen. Mit etwa 2 L Destillat sammelt sich im Ballon annähernd 1 L Kohlenoxyd. Das Gas konnte durch die Brennbarkeit und durch Palladiumchlorür als Kohlenoxyd identificirt werden, von Kupferchlorürlösung wurde es bis auf Spuren absorbirt. Bromäthyl war keines gebildet worden.

Der Methylatropasäureester wurde wie oben isolirt, man erhielt 7.5 g innerhalb 10° siedenden Productes, entsprechend 40 pCt. der Theorie. Daraus berechnen sich 0.9 L Kohlenoxyd.

Verseifung des Methyl-atropasäureesters. Der Ester wird mit 20-procentiger Salzsäure 7 Stunden unter Rückfluss gekocht, die Rohsäure in Natronlauge gelöst, von Spuren ungelösten Oeles durch Filtration befreit, und durch Salzsäure wieder ausgefällt. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man sie rein in langen, drusigen, farblosen Prismen, aus kochendem Wasser in weissen Blättchen. Die

¹⁾ Bei der Bildung der Methyltetronsäure durch Erhitzen von γ -Brommethylacetessigester tritt Bromäthyl aus.

Säure wird bei 135° weich und schmilzt bei 136°. Für die aus phenylessigsäurem Natrium, Paraldehyd und Essigsäureanhydrid erhaltene Säure wird der Schmp. 135° angegeben¹⁾.

0.1323 g Sbst.: 0.3602 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1041 g Sbst.: 0.2824 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.1, H 6.2.
Gef. » 74.2, 74.0, » 6.2, 6.1.

Titration (Indicator Phenolphthalein): 0.1442 g Sbst.: 8.9 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH. Ber. 8.9 ccm.

Oxydation der Methyl-atropasäure. Um durchaus sicher zu sein, dass die vorliegende Säure Methylatropasäure war, wurde eine kleine Menge (0.1 g), in Soda gelöst, bei 0° mit Kaliumpermanganat oxydirt. Es tritt dabei starker Geruch nach Acetaldehyd auf, aus dem Filtrat vom Braunstein wurde Benzoylameisensäure in der Seite 2251 beschriebenen Weise als Phenylhydrazon isolirt. Die Oxydation verläuft also, wie zu erwarten war:



Darstellung der 1-Phenyl-3-methyl-tetronsäure.

22 g Propionyl-phenyl-essigester werden in 50 g Chloroform gelöst und dazu langsam 16 g Brom gefügt. Das Brom wird unter Entwicklung von Bromwasserstoff sofort entfärbt. Nach 24-stündigem Stehen wird die Chloroformlösung mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen, das Chloroform abdestillirt und das übrig bleibende Oel — der γ -Brom-Propionyl-phenyl-essigester — mit Wasser 30 Stunden unter Rückfluss gekocht. Geringe Mengen Oel werden mit Dampf abgeblasen. Beim Erkalten erstarrt das Lacton zu einer fast weissen, krystallinischen Masse. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. Beim Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man noch eine kleine Menge. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung rein in Form harter, meist zu Krusten vereinigter, glänzender Krystallmassen. Sie ist löslich in Alkohol und in viel kochendem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform. Die wässrige Lösung röthet Lakmuspapier. Der Schmelzpunkt liegt bei 178°. Sehr charakteristisch ist die Eisenchloridreaction. In concentrirter, alkoholischer Lösung giebt Eisenchlorid ein tiefes Indigoblau, das beim Verdünnen mit Alkohol an Intensität abnimmt. In verdünnter, rein alkoholischer Lösung dagegen giebt wenig Eisenchlorid ein stumpfes Grün, das durch mehr Eisenchlorid lebhafter grün wird. Auch diese Färbung bleibt auf Zusatz von mehr Alkohol als grün bestehen. So-

¹⁾ Ogliandolo, Gazz. chim. 15, 514 [1885].

wohl die blaue wie die grüne Färbung gehen auf Zusatz von Natriumacetat in dasselbe dunkle Braunroth über.

0.1634 g Sbst.: 0.4158 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1602 g Sbst.: 0.4069 g CO₂, 0.0760 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₃. Ber. C 69.5, H 5.3.

Gef. » 69.4, 69.3, » 5.2, 5.3.

Titration (Lösungsmittel verdünnter Alkohol, Indicator Phenolphthalein): 0.2092 g Sbst.: 11,0 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH. Ber. 11,0 ccm.

Benzoylverbindung: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot$
 O

Die Schotten-Baumann'sche Benzoylirungsmethode versagt; dagegen giebt das Claisen'sche Pyridinverfahren glattes Resultat. Gleiche Moleküle Lacton und Pyridin werden gemischt, dazu ein Molekül Benzoylchlorid gegeben, wobei unter erheblicher Erwärmung Reaction eintritt. Durch Behandlung mit warmem Aether bleibt saures Pyridin ungelöst, die Benzoylverbindung geht in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in grossen, klaren Krystallen heraus. Spuren anhaftenden Benzoylchlorids verschwinden beim Stehen an der Luft, man krystallisirt alsdann nochmals aus Aether um. Schmp. 100°.

0.1281 g Sbst.: 0.3458 g CO₂, 0.0532 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 73.5, H 4.7.

Gef. » 73.6, » 4.7.

Spaltung der 1-Phenyl-3-methyl-tetronsäure durch Barytwasser. 10 g Substanz werden mit 80 g Barythydrat und 250 g Wasser in einer Kupferblase 30 Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierauf wird mit Schwefelsäure der Baryt genau ausgefällt, das Filtrat eingedampft. Beim Erkalten erhielt man etwas unverändertes Ausgangsmaterial, daneben Phenylelessigsäure, die durch Benzol abgetrennt wird. Die Mutterlauge giebt bei weiterem Eindampfen die Hauptmenge der Phenylelessigsäure in fast reinem Zustande; eine kleine Menge derselben Säure erhält man noch durch Ausziehen der Lösung mit wenig Aether. Sie wurde durch Krystallform, Schmelzpunkt und Analyse identificirt.

Die nach der Aetherextraction hinterbleibende, noch stark sauer reagirende Lösung wird kochend mit Zinkcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen erhält man das Zinksalz der Milchsäure, das durch Krystallisation aus Wasser gereinigt wird.

0.1964 g Sbst. verlieren bei 105°: 0.0355 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 0.0537 g ZnO.

Zn(C₃H₅O₃)₂ + 3H₂O. Ber. H₂O 18.2, Zn 21.9.

Gef. » 18.1, » 21.9.