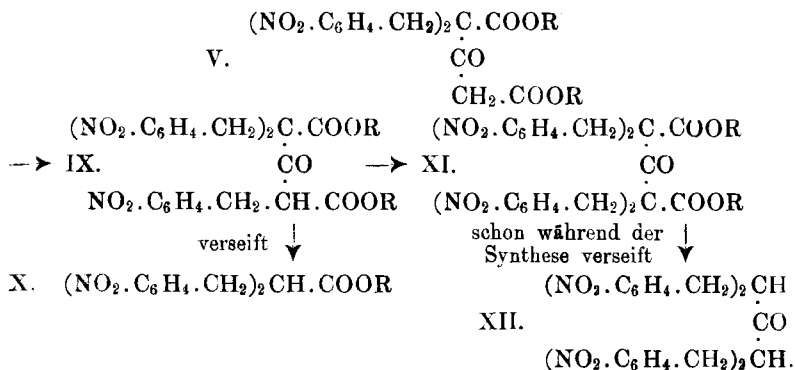


carbonsäureesters, der endlich seinerseits den Tetra-*p*-nitrobenzylacetondicarbonsäureester (XI.) zu bilden vermag. Aber der Letztere ist ebensowenig beständig wie der symmetrische Di-Ester und unterliegt schon während der Synthese der Ketonspaltung, während ein Theil des Tri-*p*-nitrobenzylacetondicarbonsäureesters ebenfalls schon während der Synthese zum Di-*p*-nitrobenzylessigester abgebaut wird:



Basel, April 1904, Universitätslaboratorium I.

297. Fr. Fichter und Alfred Pfister: Zur Kenntniss der Penten- und Hexen-Säuren.

(Eingegangen am 3. Mai 1904.)

Gelegentlich der Darstellung der structurisomeren normalen Penten- und Hexen-Säuren zum Zweck von Affinitätsmessungen haben wir einige neue Beobachtungen gemacht und einige neue Derivate der Säuren untersucht, worüber hier kurz berichtet werden soll.

Bei der Herstellung der β, γ -Pentensäure nach dem Verfahren von Fittig und Spenzer¹⁾ haben wir die Ausbeute durch folgende Modificationen erhöht. Der Acetobernsteinsäureester wird mit Hilfe von Bromessigester in einer Ausbeute von 68 pCt. der theoretischen erhalten und siedet bei 140—142° unter 14 mm Druck. Er wird in feuchter, ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam²⁾ bis zum Aufhören der Eisenchloridreaction behandelt: Das Product der Reduction ist der Methyl-paraconsäureester, der unter 17 mm Druck bei 156° siedet und in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. der theoretischen entsteht.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 55.81, H 6.98.

Gef. » 55.51, » 7.56.

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 67 [1894].

²⁾ H. Wislicenus und L. Kaufmann, diese Berichte 28, 1323 [1895].

Sicherer noch als aus der Elementaranalyse wird die Natur des Körpers als Methylparaconsäureester erkannt durch seine Umlagerung mittels alkoholischem Natriumäthylat¹⁾ in die bei 167° schmelzende, von Fränkel²⁾ beschriebene Methyl-itaconsäure.

Zur Gewinnung der freien Methylparaconsäure wird der Ester mit überschüssigem Barythydrat verseift und die erhaltene Baryumsalzlösung mit Schwefelsäure genau neutralisirt, filtrirt und eingedampft; die resultirende Methyl-paraconsäure kann direct destillirt werden.

Die α,β -Hexensäure ist von Fittig und Baker³⁾ durch Umlagerung der Hydrosorbinsäure mit Natronlauge gewonnen worden. Wir haben es vortheilhaft gefunden, die Säure aus der Capronsäure darzustellen auf dem Wege, den Crossley und Le Sueur⁴⁾ für derartige Reactionen empfohlen und dann Rupe, Ronus und Lotz⁵⁾ speciell für α,β -ungesättigte, normale Fettsäuren ausgearbeitet haben.

Käufliche Gährungsapronsäure wird im Hirsch'schen Schüttelapparat⁶⁾ bromirt und in α -Bromcapronsäureester⁷⁾ verwandelt, der unter 11 mm Druck bei 103° siedet und sich durch seinen anisähnlichen Geruch auszeichnet. Je 50 g des Esters werden mit 93 g Chinolin auf 185° erhitzt, worauf eine lebhafte, durch Aufsieden sich verrathende, etwa 5 Minuten dauernde Reaction eintritt. Das dunkelroth gefärbte, dickliche Gemisch wird nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure eingetragen und sehr oft mit Aether extrahirt; der so erhaltene Ester ist aber noch etwas bromhaltig und wird einer neuen Behandlung mit dem gleichen Gewicht Chinolin unterzogen, wodurch endlich ein bromfreier Ester von der erwarteten Zusammensetzung resultirt, der bei 176—178° siedet.

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67.60, H 9.85.

Gef. » 67.62, » 9.89.

Der Ester ist aber keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von viel α,β -Hexensäureester mit wenig von dem isomeren β,γ -Hexensäureester, der Verlauf der Reaction also derselbe wie bei den von Rupe untersuchten Beispielen. Das Estergemisch wird verseift, die Säuren der Trennung nach Fittig⁸⁾ unterworfen und so

¹⁾ Vergl. Roser, Ann. d. Chem. **220**, 254 [1883] und Fittig, Ann. d. Chem. **256**, 50 [1890].

²⁾ Ann. d. Chem. **255**, 36 [1889]. ³⁾ Ann. d. Chem. **283**, 117 [1894].

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1899, I, 181 und 778; 1900, I, 167 und 326.

⁵⁾ Diese Berichte **35**, 4265 [1902].

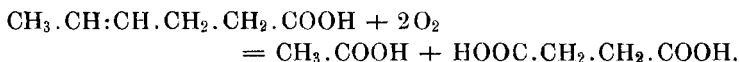
⁶⁾ Chemiker-Zeitung **25**, 437 [1901].

⁷⁾ Hell und Lump, diese Berichte **17**, 2218 [1884], sowie Auwers und Bernhardt, diese Berichte **24**, 2223 [1891].

⁸⁾ Ann. d. Chem. **283**, 51 [1894].

endlich reine, nach dem Umkrystallisiren aus warmem Wasser bei 32° schmelzende α, β -Hexensäure erhalten.

Mit der in früheren Publicationen ausführlich beschriebenen γ, δ -Hexensäure¹⁾ haben wir eine Reaction ausgeführt, welche den Constitutionsbeweis ergänzt: es gelang uns nämlich, die Säure mit Hilfe von Permanganat glatt zu Bernsteinsäure und Essigsäure zu oxydiren:



5 g γ, δ -Hexensäure wurden in wässriger Lösung mit einer Lösung von 10 g (statt ber. 9.2 g) Permanganat in der Kälte oxydirt, nach 12-stündigem Stehen vom Mangansuperoxyhydrat abfiltrirt, eingedampft, angesäuert und mit Aether extrahirt; es resultirten Essigsäure (am Geruch kenntlich) und Bernsteinsäure, die nach dem Umkrystallisiren bei 184° schmolz.

Die ebenfalls ausführlich beschriebene δ, ϵ -Hexensäure²⁾ ist von Wallach³⁾ durch eine sehr interessante Reaction erhalten worden, aber er fand etwas andere Zahlen für den Siedepunkt seines Präparates. Wir haben aus diesem Grunde bei den neuen Darstellungen der Säure den physikalischen Constanten eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt und können unsere früheren Angaben nur vollkommen bestätigen. Der Siedepunkt der δ, ϵ -Hexensäure, an etwa 30 g Material bestimmt, liegt bei 203° (Faden ganz im Dampf). Ferner fanden wir $d = 0.9639$ bei 19.2°, $n_D = 1.4375$ bei 19.1°, woraus Molekularrefraction $M_D = 31.02$, statt ber. 31.03.

Die meist flüssigen und einander sehr ähnlichen Penten- und Hexen Säuren suchten wir besser als bisher zu charakterisiren durch die Darstellung ihrer *p*-Toluidide, die in einfacher Art erhalten werden durch etwa 2-stündiges Sieden der betr. Säure mit einem kleinen Ueberschuss von *p*-Toluidin, wobei das abgespaltene Wasser durch das Steigrohr entweicht. Das erhaltene Rohtoluidid wird im Vacuum fractionirt: zuerst geht unverändertes *p*-Toluidin über, und unter raschem Ansteigen des Thermometers folgt dann das reine Toluidid, das in der Anschütz'schen Vorlage sofort erstarrt und durch Krystallisation aus einem passenden Lösungsmittel leicht rein gewonnen wird.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2370 [1896] und Ann. d. Chem. 313, 376 [1900].

²⁾ Fichter und W. Langguth, diese Berichte 30, 2052 [1897] und Ann. d. Chem. 313, 378 [1900].

³⁾ Ann. d. Chem. 312, 190 [1900].

I. α, β -Pentensäure-*p*-toluidid geht unter 20 mm Druck bei 230—235° über und krystallisirt aus 50-procentiger Essigsäure in langen, zu flachen, glänzenden Bündeln vereinigten Krystallen vom Schmp. 110°.

II. β, γ -Pentensäure-*p*-toluidid wird, aus heissem Wasser krystallisirt, in prächtig glänzenden Blättern vom Schmp. 106° erhalten.

III. γ, δ -Pentensäure-*p*-toluidid geht unter 16 mm Druck bei 205° über und krystallisirt aus Benzol in rhombisch umrissenen Krystall-complexen, aus Petroläther in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 81.5°.

$C_{12}H_{15}ON$. Ber. C 76.19, H 7.94, N 7.41.
 Gef. » 76.05, 76.08, 76.23, » 8.05, 8.11, 8.04, » 7.67, 7.51, 7.63.

IV. α, β -Hexensäure-*p*-toluidid geht unter 13 mm Druck bei 205—215° über und krystallisirt aus Benzol in feinen, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 125°.

V. β, γ -Hexensäure-*p*-toluidid bleibt durch hartnäckige Beimengung von unveränderter Säure und von *p*-Toluidin leicht schmierig; in reinem Zustand krystallisirt es aus Petroläther in Blättern vom Schmp. 95.5°.

VI. γ, δ -Hexensäure-*p*-toluidid geht unter 12 mm Druck bei 200—205° über und krystallisirt aus Benzol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 103°.

VII. δ, ϵ -Hexensäure-*p*-toluidid geht unter 14 mm Druck bei 220° über und krystallisirt aus Petroläther in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 75°.

$C_{13}H_{17}ON$.
 Ber. C 76.85, H 8.37, N 6.90.
 Gef. » 76.72, 76.69, 76.79, » 8.55, 8.49, 8.46, » 7.14, 7.09, 7.17, 7.01.

o-Nitro- α, β -Hexensäure-*p*-toluidid wird erhalten durch Behandlung einer Lösung des α, β -Hexensäure-*p*-toluidids in concentrirter Schwefelsäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 bei 0°; das Nitro-product wird durch Eiswasser als krystallinische Masse abgeschieden und kommt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 87° heraus.

$C_{13}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 11.29. Gef. N 11.55.

Das Derivat besitzt eine Bedeutung insofern, als nach unseren bisherigen Beobachtungen nur die Toluidide α, β -ungesättigter Säuren sich nitriren lassen; liegt die Doppelbindung weiter zurück, so tritt durch die Salpetersäure Oxydation ein.

Anhangsweise seien hier einige Versuche erwähnt, die Hr. Dr. P. Wenner über das Anilid der Phenyl-isocrotonsäure angestellt hat.

Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid auf 2 Mol.-Gew. phenylisocrotonsäures Natrium entsteht das Phenyl-isocrotonsäureanhydrid, das aus Benzol in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 120—121° krystallisirt.

$C_{20}H_{18}O_3$. Ber. C 78.40, H 5.92.

Gef. » 78.26, » 6.22.

Die benzolische Lösung des Anhydrids, wie sie bei seiner (in Benzollösung vorgenommenen) Darstellung direct resultirt, wird mit einem Ueberschuss von Anilin erwärmt, und nach dem Abdestilliren des Benzols das rückständige Gemisch von Anilid, Anilin und Phenylisocrotonsäure in geeigneter Weise getrennt. Das Phenylisocrotonsäureanilid krystallisirt aus Benzol-Petroläther in kleinen, weisslichen Schüppchen vom Schmp. 89—90°.

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. C 80.96, H 6.37, N 5.92.

Gef. » 80.89, » 6.62, » 6.45.

Bei der Einwirkung von Brom auf das Phenylisocrotonsäureanilid in Eisessiglösung hofften wir zu einem Phenyl- β , γ -dibrombuttersäureanilid zu gelangen — aber wenn dasselbe auch intermediär entsteht, so ist es doch nicht zu fassen, da es schon bei 0° in der Lösung Bromwasserstoff abspaltet und dadurch verseift wird, sodass lediglich Anilinbromhydrat auskrystallisirt.

Das Phenyl-isocrotonsäure-*p*-toluidid, in derselben Art dargestellt wie das Anilid, bildet weisse, glänzende Blättchen aus Benzol-Petroläther und schmilzt bei 149°.

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. C 81.22, H 6.82, N 5.59.

Gef. » 81.17, » 6.99, » 5.69.

Basel, April 1904. Universitätslaboratorium I.

298. Fritz Ullmann und Carl Schlaepfer: Ueber Derivate des Hexaphenyl-*p*-xylols.

[5. Mittheilung in der Triphenylmethanreihe.]

(Eingegangen am 28. April 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Colman.)

Wir haben die Beobachtung gemacht, dass das aus Terephtalsäuremethylester (Formel I) und Phenylmagnesiumbromid entstehende Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol (Formel II) sich leicht mit aromatischen Aminen condensirt unter Bildung von Derivaten des Hexaphenyl-*p*-xylols. Unter Verwendung von Anilin entsteht z. B. das Diaminohexaphenyl-*p*-xylol (Formel III). Führt man das Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol durch Behandeln mit gasförmiger Salzsäure zuerst in Tetraphenyl-