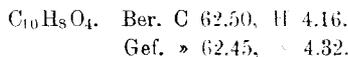
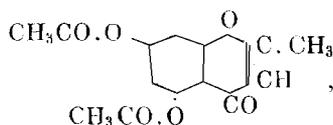


inhalts in Natriumbisulfidlösung schied sich ein roth gefärbter Niederschlag ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, aber immer noch schwach grau gefärbten Täfelchen erhalten wurde. Zur vollständigen Reinigung haben wir dieses Product durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt, die entstandene Acetylverbindung aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt und durch kurzes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure verseift.

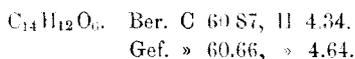
Das 1.3-Dioxy- β -Methylchromon krystallisirt aus Alkohol in glitzernden, farblosen Täfelchen, die bei 290° schmelzen. In verdünnter Natronlauge ist es mit schwach gelber Farbe leicht löslich. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen sehr schwach gelb und ergeben eine farblose Lösung, die keine Fluorescenz besitzt.



Das 1.3-Diacetoxy- β -Methylchromon,



krystallisirt aus Benzol-Ligroin oder aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei 149° schmelzen.



Bern, Universitätslaboratorium.

315. Carl von der Heide:

Diazoessigester und Systeme mit conjugirten Doppelbindungen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule in Berlin.]

(Eingegangen am 9. Mai 1904.)

Diazoessigsäureester und Phenylbutadiën.

Nach Thiele¹⁾ addiren sich an ein conjugirtes System benachbarter Doppelbindungen zwei einwerthige Substituenten in der 1.4-Stellung. Ob die Anlagerung eines zweiwerthigen Radicals in analoger Weise erfolgt, darüber sagt jene Theorie nichts aus. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurde die Einwirkung des Diazo-

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 95 [1899].

Darstellung des Phenyl-butadiens.

Das Phenylbutadien war bis in die jüngste Zeit ein schwer zugänglicher Körper¹⁾. Der von Klages²⁾ ausgearbeitete Weg ist allerdings ziemlich langwierig; es gelingt jedoch durch eine kleine Abänderung, erheblich Zeit und Mühe zu sparen, sowie die Ausbeute sehr zu verbessern. Im allgemeinen verfährt man nach den Angaben von Klages.

In eine Lösung von Methylmagnesiumbromid (aus 30 g Magnesium bereitet) lässt man 100 g Zimmtaldehyd (statt theoretisch 160 g) eintropfen. Nach zwölfstündigem Stehen zersetzt man unter starker Kühlung mit 30-proc. Schwefelsäure, wäscht die ätherische Lösung mit Soda und Wasser, trocknet und destilliert im Vacuum. Bei 96° und 18 mm Druck geht reines Phenylbutadien über, das auch durch den Schmp. 146° seines Tetrabromids identificirt wurde³⁾. Ausbeute 68—72 g.

Hr. Klages⁴⁾, der nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Wasser zersetzt, erhält zunächst Methylstyrylcarbinol. Dies verwandelt er in das Chlorid und erhält dann durch Kochen mit Pyridin Phenylbutadien. Nach seiner Methode erzielte ich, auf Zimmtaldehyd berechnet, eine Ausbeute von etwa 30 pCt. Diese grossen Verluste werden nach meinen Versuchen bedingt durch den Umstand, dass während des Kochens mit Pyridin der grössere Theil (60 pCt.) des gebildeten Phenylbutadiens sich polymerisirt zu dem zuerst von Liebermann und Riiber⁵⁾, dann von Döbner⁶⁾ beschriebenen dimolekularen Phenylbutadien, dem dieser die Constitution eines Diphenyl-dimethyl-dihydrobenzols gibt. Ich erwies die Identität der beiden Körper durch den Siedepunkt, 205° bei 10 mm Druck, durch Darstellung seines Tribromids vom Schmp. 203—204°⁷⁾ und dessen Brom-Gehaltsbestimmung.

0.3516 g Sbst.: 0.3966 g BrAg.

$C_{20}H_{19}Br_3$. Ber. Br 48.07. Gef. Br 48.01.

Es scheint, dass auf die Verschiedenheit des Verhaltens der Halogenmagnesiumalkyl-Verbindungen gegen Wasser und gegen Säure noch nicht genügend geachtet wurde; vielleicht lässt sich dadurch erklären, dass manche Reaction nicht das erwartete Carbinol, sondern gleich den ungesättigten Kohlenwasserstoff liefert. So erhielt Klages⁸⁾ das 1-Phenyl-3-methyl-butadien an Stelle des erhofften Carbinols, als

¹⁾ Vergl. Harries, diese Berichte 37, 843 [1904].

²⁾ Diese Berichte 35, 2649 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 35, 2651 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 2650 [1902]. ⁵⁾ Diese Berichte 35, 2697 [1902].

⁶⁾ Diese Berichte 36, 4321 [1903]. ⁷⁾ Diese Berichte 36, 4326 [1903].

⁸⁾ Diese Berichte 35, 2651 [1902].

er nicht mit Wasser, sondern mit Schwefelsäure die Magnesium-Verbindung zersetzte. (Vergleiche auch damit die Controverse zwischen Hrn. Klages¹⁾ und Hrn. Hell²⁾).

1-Styryl-trimethylen-2-carbonsäureäthylester,



Molekulare Mengen von Diazoessigsäureäthylester (13 g) und Phenylbutadiën (11.4 g) werden im Wasserbade 30 Stunden auf 70—90° erhitzt, wobei eine langsame, aber stetige Stickstoffentwicklung stattfindet. Das schwerflüssig und schwach rothbraun gewordene Product wird sodann bei 15 mm Druck fractionirt. Zuerst entweicht unveränderter Diazoester (bis 60°), sodann unveränderter Kohlenwasserstoff (bis 100°), bei 165—185° geht das gesuchte Hauptproduct über, während über 200° eine geringe Menge des polymerisirten Phenylbutadiëns aufgefangen werden kann; zurückbleibt eine geringe Menge der Zersetzungsproducte des Diazoesters beim Erhitzen (Azinbernsteinsäureester³⁾ und Pyrazolintricarbonsäureester⁴⁾).

Der Ester stellt eine fast geruchlose, farblose Flüssigkeit dar, die nicht direct zum Krystallisiren gebracht werden kann. Wenn man jedoch die aus dem Ester gewonnene freie Säure rückwärts verestert, so erstarrt der nochmals im Vacuum fractionirte Ester entweder von selbst oder auf Aussaat zu farblosen, derben Krystallen. Entfärbt sodaalkalisches Permanganat. Schmp. 42—43°; Ausbeute 70—85 pCt. der Theorie.

0.2548 g Stbst.: 0.7250 g CO₂, 0.1728 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₂. Ber. C 77.71, H 7.46.

Gef. » 77.60, » 7.60.

1-Styryl-trimethylen-2-carbonsäure,



Der oben beschriebene Ester wird mit einem Ueberschuss methylalkoholischen Kalis verseift. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen oder Prismen, in Wasser schwer, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Schmp. 130°. Ausbeute quantitativ. Die Säure verestert und rückwärts verseift, liefert dieselbe Säure zurück.

0.2009 g Stbst.: 0.5622 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1448 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 37, 458 [1904].

³⁾ Curtius und Jay, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 55 [1889].

⁴⁾ E. Buchner und C. von der Heide, diese Berichte 34, 345 [1901].

$C_{12}H_{12}O_2$. Ber. C 76.55, H 6.44.

Gef. » 76.32, » 6.53.

Mol.-Gewichts-Bestimmung. 0.6033 g Sbst., in 12.76 g Aether gelöst, erhöhte den Sdp. um 0.475° (nach Landsberger).

Mol.-Gew. Ber. 188. Gef. 212.

Amid, $C_6H_5.CH:CH.CH.CH_2.CH.CO.NH_2$,

aus der Säure mit Phosphorpentachlorid und bei 0° gesättigtem Ammoniak hergestellt, weisse Krystallblättchen vom Schmp. 160°.

0.1145 g Sbst.: 0.3219 g CO_2 , 0.0749 g H_2O .

$C_{12}H_{13}ON$. Ber. C 76.93, H 7.02.

Gef. » 76.67, » 7.33.

Dibromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH.CH_2.CH.CO_2H$.

1.8 g Säure in 5 g Chloroform gelöst werden allmählich mit 1.6 g Brom, durch Chloroform verdünnt, versetzt. Es fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der aus Aether umkrystallisirt wird. Glänzende, weisse Krystalle. Schmp. 203—204°. Permanganat-beständig.

0.1175 g Sbst.: 0.1274 g BrAg.

$C_{12}H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 45.95. Gef. Br 46.14.

Oxydation der 1-Styryl-trimethylen-2-carbonsäure.

9 g Säure, in Soda gelöst, werden mit 16 g Permanganat, in Wasser gelöst, bei Wasserbadwärme oxydirt. Das vom Braunstein befreite und bis zur Krystallisation eingedampfte Filtrat wird mit Schwefelsäure (1:1) angesäuert. Hierbei schieden sich 5.3 (theor. 5.8) g Benzoesäure aus. Nach Umkrystallisiren Schmp. 121°. Zur Identificirung mit Brom in *m*-Brombenzoesäure übergeführt. Schmp. 155°. Das stark angesäuerte Filtrat wurde im Pip'schen Extractionsapparat¹⁾ mit Aether ausgezogen. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt reine *trans*-Trimethylen-1.2-dicarbonensäure. Schmp. 175°, der sich bei Mischung mit synthetisch aus 1.1.2-Trimethylen-tricarbonensäure dargestellter *trans*-Trimethylen-1.2-dicarbonensäure nicht ändert. Ausbente 4.9 g (theor. 6.2 g).

0.2537 g Sbst.: 0.4275 g CO_2 , 0.1075 g H_2O .

$C_5H_6O_4$. Ber. C 46.13, H 4.66.

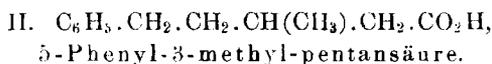
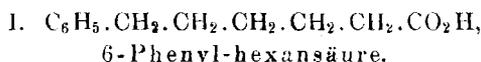
Gef. » 45.96, » 4.75.

Reduction der 1-Styryl-trimethylen-2-carbonsäure.

Wird die Säure (1 Mol.) mit metallischem Natrium (10 Atome) in amyalkoholischer Lösung reducirt, so erhält man eine ölige Säure,

¹⁾ W. Pip, Zeitschr. für angew. Chem. 16, 657 [1903].

deren Amid weisse Krystallblättchen vom Schmp. 95—96° bildet. Die Analyse ergab, dass die Styryltrimethylen-carbonsäure 4 Wasserstoffatome aufgenommen hat. Da sich das Amid gegen sodaalkalisches Permanganat beständig erwies, ist im Benzolkern keine Hydrierung eingetreten. Es bleibt nur übrig anzunehmen, dass der Trimethylenring aufgespalten wurde, sodass der Säure also entweder die Constitution I oder II zukommt:



Es scheint, als ob Trimethylenringe viel weniger beständig werden, falls man sie mit Radicalen von grossem Molekulargewicht belastet¹⁾. Für Analyse II kam ein besonders dargestelltes Präparat zur Verwendung.

0.2707 g Sbst.: 0.7442 g CO₂, 0.2184 g H₂O. — 0.1773 g Sbst.: 0.4877 g CO₂, 0.1428 g H₂O.

C₁₂H₁₇ON. Ber. C 75.27, H 8.97.
Gef. » 74.98, 75.02, » 9.04, 9.03.

Da durch directe Reduction mit Natrium ausser der Doppelbindung auch der Trimethylenring gesprengt wurde, so versuchte ich, auf einem Umwege das normale Reductionsproduct zu gewinnen. Die Säure wurde in Bromwasserstoff-Eisessig gelöst; nach 5 Tagen wurde die Lösung in Wasser gegossen und mit Aether extrahirt. Nach Abdampfen des Aethers hinterblieb ein nicht krystallisirendes Oel, das in Soda gelöst und mit Natriumamalgam im Wasserbade reducirt wurde. Das gegen sodaalkalisches Permanganat beständige und bromfreie Product stellte ein nicht erstarrendes Oel dar, das mittels Phosphorpentachlorids und concentrirten Ammoniaks in das Amid übergeführt wurde.

Glänzende Blättchen vom Schmp. 104—105°. Ausbente gering.
0.1195 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.1149 g Sbst.: 0.3196 g CO₂, 0.0833 g H₂O.

C₁₂H₁₅ON. Ber. C 76.11, H 8.01.
Gef. » 75.91, 75.86, » 8.10, 8.13.

Das Amid leitete sich also ab von der erwarteten 1-β-Phenyl-äthyl-trimethylen-2-carbonsäure,



¹⁾ Vergl. E. Buchner und Dessauer, diese Berichte 25, 1150 [1892]; ferner E. Buchner, Ann. d. Chem. 284, 202 [1895]; sowie E. Buchner und L. Perkel, diese Berichte 36, 3776 [1903].