

139. A. Bistrzycki und Eugen Reintke:
 Ueber die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus tertiären Säuren
 mittels concentrirter Schwefelsäure. II.

(Eingegangen am 11. Februar 1905.)

Nachdem festgestellt worden war, dass die *p*-Oxytriphenylessigsäure und andere Substitutionsproducte¹⁾ der Triphenylessigsäure wie auch die Letztere selbst²⁾ beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure quantitativ Kohlenoxyd abspalten, erschien es geboten, den Geltungsbereich dieser Reaction durch Untersuchung weiterer Säuren zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst andere tertiäre Säuren in Arbeit genommen, und zwar solche, bei denen die drei Arylgruppen der Triphenylessigsäure nach einander durch ein, zwei oder drei Alkyle vertreten waren, also Säuren wie die Methyl-diphenyl-, die Dimethyl-phenyl und die Trimethyl-Essigsäure.

Im Folgenden wird nur über das Verhalten von Alkyldiarylessigsäuren (und Methylenarylessigsäuren) berichtet, während die bei den letzteren beiden tertiären, sowie die bei secundären und primären Säuren obwaltenden Verhältnisse Gegenstand späterer Mittheilungen sein sollen.

Die Methyl-diphenyl-essigsäure oder α -Diphenyl-propionsäure ist zwar bekannt³⁾ und unschwer darstellbar⁴⁾; noch leichter aber, nämlich in noch besserer Ausbeute, ist die Methyl-di-*p*-tolylessigsäure, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, zu erhalten, und zwar nach C. Böttinger⁵⁾ und A. Haiss⁶⁾ durch Condensation von Brenztrauben-

¹⁾ Bistrzycki mit Herbst, diese Berichte 34, 3074, 3078 [1901]; mit Zurbriggen, ebenda 36, 3558 [1903]; mit Schick, ebenda 37, 656 [1904]; mit Gyr, ebenda 37, 662 [1904].

²⁾ Bezüglich der Triphenylessigsäure habe ich gemeinsam mit Hrn. Dr. J. Gyr festgestellt, dass sie sich bei Zimmertemperatur in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe ohne sichtbare Kohlenoxydentwicklung löst. Letztere tritt erst bei gelindem Anwärmen ein. Die quantitative Bestimmung bei 70--80° ergab aus

0,2240 g Sbst.: 20,8 ccm CO (24°, 715 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2 - \text{CO}$. Ber. CO 10,14. Gef. CO 9,83.

Beim Eingiessen der rückständigen Schwefelsäurelösung in Wasser schied sich das erwartete Triphenylcarbinol aus, das, aus Benzol umkrystallisirt, durch seinen Schmelzpunkt, seine Krystallform und seine Löslichkeitsverhältnisse, sowie durch die Ueberführung in Triphenylchlormethan identificirt wurde.

Bistrzycki.

³⁾ Thörner und Zincke, diese Berichte 11, 1993 [1878].

⁴⁾ C. Böttinger, diese Berichte 14, 1595 [1881].

⁵⁾ Diese Berichte 14, 1596 [1881]. ⁶⁾ Diese Berichte 15, 1474 [1882].

säure mit Toluol vermittelst reiner concentrirter Schwefelsäure bei 10°. Es wurde daher die diphenylirte Säure nur auf die eventuelle Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten, quantitativ geprüft, während die genaue Untersuchung des Vorganges, insbesondere des hinterbleibenden Reactionsproductes, zunächst bei der Methyl-ditolylelessigsäure, dann bei höheren Homologen derselben ausgeführt wurde.

Schon Böttinger hatte beobachtet, dass bei der Darstellung der α -Diphenyl-propionsäure aus Brenztraubensäure, Benzol und concentrirter Schwefelsäure die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über +10° steigen darf, »denn sonst«, sagt er. »tritt tiefere Zersetzung ein, welche sich durch das Auftreten von Kohlensäuregasblasen documentirt und zu einem Kohlenwasserstoff führt«, den er vermuthungsweise als Diphenyläthan anspricht.

Als wir nun die Methyl-diphenylelessigsäure bei Zimmertemperatur in concentrirter Schwefelsäure lösten und das entweichende Gas in der früher geschilderten¹⁾ Weise auffingen, erwies es sich nicht als Kohlendioxyd, sondern als Kohlenmonoxyd, und zwar verlief die Zersetzung auch in diesem Falle quantitativ:

0.2630 g Sbst.: 29.2 ccm CO (14°, 700 mm).

$C_{15}H_{14}O_2$ -- CO. Ber. CO 12.39. Gef. CO 12.06.

Ganz analog wurde auch aus der Methyl-di-*p*-tolylelessigsäure quantitativ Kohlenoxyd abgespalten. Bei der ersten Bestimmung wurde auf 50–75°, bei der zweiten auf 30–40° erwärmt.

0.3340 g Sbst.: 31.8 ccm CO (15°, 728 mm). — 0.6246 g Sbst.: 59.3 ccm CO (15°, 708 mm).

$C_{17}H_{18}O_2$ -- CO. Ber. CO 11.02. Gef. CO 10.65, 10.43.

as-Di-*p*-tolyläthylen, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2 C:CH_2$.

Um das nach dem Entweichen von Kohlenoxyd hinterbleibende Product näher zu charakterisiren, haben wir etwas grössere Mengen davon hergestellt:

5 g Methyl-ditolylelessigsäure wurden mit etwa 100 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln übergossen. Binnen 3–4 Stunden löste sich die Säure unter anfänglich starker Kohlenoxydentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei allmählichem, vorsichtigem Eingiessen der braungelben, klaren Lösung in 1 Liter kaltes Wasser schied sich ein weissliches Oel ab, dass beim Stehen über Nacht erstarrte. Dieses Rohproduct (etwa 3¼ g) schmolz bei 59°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 61°. Es bildet farblose, glänzende Täfelchen von rhombischer Form, die in Benzol, Aether und Ligroin, wie auch in heissem Alkohol, leicht löslich sind.

¹⁾ Bistrzycki und Schick a. a. O.

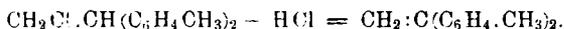
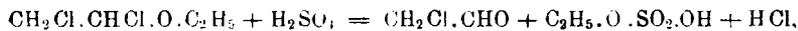
0.1832 g Sbst.: 0.6218 g CO₂, 0.1314 g H₂O. — 0.1936 g Sbst.: 0.6532 g CO₂, 0.1361 g H₂O.

C₁₆H₁₆. Ber. C 92.31, H 7.69.
Gef. » 92.56, 92.02, » 7.96, 7.81.

Diese Analysen zeigen, dass hier ein durch blosse Kohlenoxyd-
abspaltung entstandenes Carbinol, (CH₃.C₆H₄)₂C(OH).CH₃, nicht
vorliegt. Das Nächstliegende¹⁾ war, anzunehmen, dass dieser primär
gebildete Alkohol durch intramolekulare Wasserabspaltung in den zu-
gehörigen Aethylenkohlenwasserstoff, (CH₃.C₆H₄)₂C:CH₂, überge-
gangen wäre. Allein dieser Vermuthung widersprach der Umstand,
dass dieses *as*-Di-*p*-tolyläthylen von Hepp²⁾ bereits dargestellt und
als ein Oel beschrieben war. Daher bestimmten wir nunmehr die
Molekulargrösse des vorliegenden Kohlenwasserstoffes nach dem Ver-
fahren von V. und C. Meyer (mit der Heizvorrichtung von Lothar
Meyer³⁾) und fanden so M = 178; ber. M = 208. Der Einwand,
dass die hierbei angewandte hohe Temperatur etwa entpolymerisirend
gewirkt haben könnte⁴⁾, wird dadurch ausgeschlossen, dass auch zwei
— von Hrn. Dr. Dziewoński freundlichst ausgeführte — Bestim-
mungen in Chloroformlösung nach Beckmann's ebullioskopischer
Methode zu monomolekularen Werthen führten:

C₁₆H₁₆. Ber. M 208. Gef. M 214, 206.

Unter diesen Umständen wurde ein directer Vergleich unseres
Kohlenwasserstoffes mit dem von Hepp nothwendig. Letzterer hatte
sein Ditolyläthylen erhalten, indem er ein Gemisch von Dichloräther
und Toluol mit concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung versetzte
und das entstandene Ditolylmonochloräthan mit alkoholischer Kali-
lauge kochte:



Bei Verwendung von 15 g Toluol, 11.7 g Dichloräther und 20 ccm
concentrirter Schwefelsäure erhielten wir unter Innehaltung der Hepp-
schen Vorschrift zunächst ein Oel, das wir in Aether aufnahmen,
mit Chlorcalcium trockneten und nach dem Abdestilliren des Aethers
mit einer Lösung von 15 g Kalihydrat in 150 ccm absolutem Alkohol
etwa eine Stunde am Rückflusskühler kochten.

¹⁾ Vergl. z. B. Tissier u. Grignard, Chem. Centralblatt 1901, I, 1357.

²⁾ Diese Berichte 7, 1413 [1874].

³⁾ Diese Berichte 13, 991 [1880]; 16, 1091 [1883]; 22, 379 [1889].

⁴⁾ Vergl. Béhal, Chem. Centralblatt 1901, I, 725.

Aus der vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid heiss abfiltrirten Lösung schieden sich gewöhnlich ¹⁾ alsbald Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, mit unserem Ditolyläthylen vom Schmp. 61° gleich zusammengesetzt waren:

0.1501 g Sbst.: 0.5067 g CO₂, 0.1078 g H₂O.

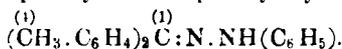
C₁₆H₁₈. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.07, » 7.98,

und auch in der Krystallform, der Löslichkeit und dem Schmelzpunkt keinen Unterschied aufwiesen. Ein Gemisch beider Präparate besass den gleichen Schmelzpunkt wie die Componenten. Obschon wir nach diesem Befunde an der Identität des nach dem Verfahren von Hepp dargestellten Kohlenwasserstoffes mit dem unsrigen nicht zweifelten, haben wir doch noch beide Präparate durch gelinde Oxydation nach der Vorschrift von Hepp in *p,p*-Ditolyketon übergeführt, das wir als farblose Prismen vom Schmp. 95° erhielten [Hepp 94°. Weiler²⁾], sowie Limpricht und Clauss³⁾ 95°], und aus jedem der beiden Präparate dieses Ketons das Oxim und das Phenylhydrazon dargestellt, wobei sich stets volle Identität der Verbindungen ergab.

Das Oxim wurde durch 2-stündiges gelindes Kochen einer alkoholisch-wässrigen Lösung von 1 g Keton, 1.2 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Aetznatron dargestellt. Farblose, rhombenförmige Blättchen aus Alkohol. Identisch mit dem *p,p*-Ditolyketoxim (Schmp. 163°) von H. Goldschmidt⁴⁾.

as-Di-*p*-tolyketon-phenylhydrazon,



Erhalten durch 2-stündiges Erwärmen einer Lösung von 1 g Keton mit 1.5 g farblosem Phenylhydrazin in etwa 60-procentiger Essigsäure. Die Reaktionsmischung wurde in sehr verdünnte, kalte Salzsäure eingetragen und das nach einiger Zeit abgeschiedene Product aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Gelbliche, zu Aggregaten vereinigte, kurze Prismen vom Schmp. 100°.

0.2554 g Sbst.: 22.3 ccm N (22°, 713 mm).

C₂₁H₂₀N₂. Ber. N 9.33. Gef. N 9.30.

Böttlinger hat bereits angegeben, dass sich auch das *m*-Xylol mit Brenztraubensäure condensiren lässt, hat aber das Product der

¹⁾ Bisweilen bleibt diese Lösung lange übersättigt und giebt auf Zusatz von Wasser ein Oel, das für sich allein schwer erstarrt, leicht dagegen beim Impfen mit dem festen Product. Daraus erklärt sich wohl die Angabe von Hepp über die ölige Beschaffenheit seines Kohlenwasserstoffes. Das zumeist gleichfalls nur als Oel erhaltene *as*-Diphenyl-äthylen schmilzt nach Redzko (Journ. d. Russ. physik.-chem. Ges. 22, 365 [1890]) bei 8–9°.

²⁾ Diese Berichte 7, 1184 [1874].

³⁾ Ann. d. Chem. 312, 92 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 23, 2747 [1890].

Reaction nicht beschrieben. Wir haben alle drei Xylole auf Brenztraubensäure einwirken lassen und dabei zu unserer Ueberraschung beim *p*-Xylol einen wesentlich anderen Reactionsverlauf als beim *o*- und *m*-Isomeren wahrgenommen. Die aus *o*- und *m*-Xylol erhaltenen tertiären Säuren erfuhren wieder sehr leicht eine quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd.

o, o-Di-*o*-xylylpropionsäure, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\overset{(1)}{\text{C}}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.

In etwa 80 ccm auf -10° abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure lässt man unter starkem Umrühren allmählich erst 10 g Brenztraubensäure und dann 26 g *o*-Xylol eintropfen, wobei die Temperatur des Gemisches nicht über -10° steigen darf. Nach noch weiterem $\frac{1}{2}$ -stündigem Rühren wird das dunkelrothe, dickflüssige Gemisch langsam in etwa 1 L Wasser eingetragen. Die ausgeschiedene, klebrige, bald erstarrende, weisse Masse wird in Soda gelöst; die Lösung filtrirt, mit Salzsäure wieder angesäuert und der ausfallende Niederschlag aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, zu concentrischen Büscheln vereinigte, flache Prismen; auch krystallisirbar aus Aceton oder Eisessig. Schmp. 149° .

0.1914 g Sbst.: 0.5684 g CO_2 , 0.1366 g H_2O . — 0.1730 g Sbst.: 0.5151 g CO_2 , 0.1238 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 80.85, H 7.80.
Gef. » 81.01, 81.20, » 7.92, 7.94.

Dass der Brenztraubensäurerest gegenüber den beiden Methylgruppen des Xylols (3.4) in die Stellung 1 eingegriffen hat, ist zwar nicht bewiesen, jedoch sehr wahrscheinlich.

Baryumsalz. Krystallinischer, weisser Niederschlag, aus der Lösung der Säure in wenig Ammoniak durch Baryumchlorid gefällt. Aus starkem Alkohol umkrystallisirbar.

0.2160 g Sbst.: 0.0715 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 19.65. Gef. Ba 19.49.

Wird die Säure in concentrirter Schwefelsäure gelöst, so zerfällt sie schon unter 40° quantitativ in Kohlenoxyd, Wasser und Dixylyläthylen.

0.5196 g Sbst.: 47.4 ccm CO (23° , 713 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2 - \text{CO}$. Ber. CO 9.92. Gef. CO 9.69.

as-Di-*o*-xylyläthylen, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\overset{(1)}{\text{C}}:\text{CH}_2$.

Darstellung analog der des *as*-Di-*p*-tolyläthylens. Scheidet sich aus starkem Alkohol in mikrokrystallinischen, rundlichen Gebilden aus. Schmp. $73-74^\circ$. Schon bei Zimmertemperatur sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin.

0.1872 g Sbst.: 0.6299 g CO₂, 0.1453 g H₂O.

C₁₈H₂₀. Ber. C 91.53, H 8.47.

Gef. » 91.77, » 8.62.

3.4.3'.4'-Tetramethyl-benzophenon, [(CH₃)₂C₆H₃]₂CO.^(3.4)⁽¹⁾

Auch das obige Aethylenderivat lässt sich gleich dem Ditolyläthylen leicht zu einem Keton oxydiren. 12 g gepulvertes Kaliumbichromat wurden mit 30 ccm Wasser übergossen und darauf unter Umschütteln mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. Beim Zugabe von 2 g Di-*o*-xylyläthylen zu der noch warmen Mischung trat die Oxydation unter reichlicher Entwicklung von Kohlendioxyd sofort ein. Beim Verdünnen der erkalteten Lösung mit Wasser scheidet sich das gebildete Keton aus, das aus Alkohol in ganz ähnlichen kugeligen Drusen krystallisirt, wie das zugehörige Aethylen. Schmp. 140°. Leicht löslich in Chloroform oder Benzol, schwerer in Aether.

0.1912 g Sbst.: 0.5997 g CO₂, 0.1331 g H₂O.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.72, H 7.56.

Gef. » 85.54, » 7.73.

3.4.3'.4'-Tetramethyl-benzophenonoxim, [(CH₃)₂C₆H₃]₂C:N.OH.^(3.4)⁽¹⁾

Darstellung wie die des oben beschriebenen Oxims. Prismatische Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp 147°.

0.2410 g Sbst.: 13.0 ccm N (23°, 713 mm).

C₁₇H₁₉NO. Ber. N 5.53. Gef. N 5.73.

Phenylhydrazon, [(CH₃)₂C₆H₃]₂C:N.NH.C₆H₅.^(3.4)⁽¹⁾

Dargestellt — unter Verwendung von 75-procentiger Essigsäure als Lösungsmittel — wie das vorige Phenylhydrazon. Scheidet sich aus Alkohol als hellgelber, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag ab. Schmp. 130°.

0.1484 g Sbst.: 12.0 ccm N (24.5°, 712 mm).

C₂₃H₂₄N₂. Ber. N 8.53. Gef. N 8.51.

2.5-Dimethyl-atropasäure, (CH₃)₂C₆H₃.C(CH₂).COOH.^(2.5)⁽¹⁾

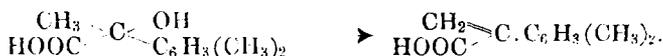
Die Condensation von *p*-Xylol mit Brenztraubensäure geht zwar auch unter den beim *o*-Isomeren angegebenen Bedingungen vor sich; doch hat sich die folgende, etwas abgeänderte Arbeitsweise besser bewährt: 25 g *p*-Xylol wurden allmählich, unter stetem Rühren in etwa 80 ccm auf 5° abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wobei es breiig erstarrte. Nun wurden unter intensivem Rühren 10 g Brenztraubensäure tropfenweise hinzugefügt und das Gemisch 2 Stunden lang bei 10° durchgerührt. Die so erhaltene dunkelrothe, zähe

Flüssigkeit wurde vorsichtig in 1 Liter Wasser gegossen, die nach längerem Stehen abgeschiedene, gelbliche Masse abfiltrirt, in Ammoniak gelöst und mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt. Bei 1—2-tägigem Stehen scheiden sich dann Nebenproducte an den Wandungen des Gefässes ab, während das Baryumsalz des Hauptproductes in Lösung bleibt. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der filtrirten Lösung fällt ein weisser Niederschlag (7 g) aus, der, aus verdünntem Aethylalkohol umkrystallisirt, farblose, rhombenförmige Täfelchen bildet, die häufig zu federartigen Aggregaten vereinigt sind. Krystallisirt aus kochendem Wasser, in welchem er sehr schwer löslich ist, in langen Nadeln. In Aether, Eisessig, Benzol schon in der Kälte leicht löslich. Schmp. 130—131°.

0.1990 g Sbst.: 0.5454 g CO₂, 0.1270 g H₂O. — 0.1796 g Sbst.: 0.4936 g CO₂, 0.1142 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.00, H 6.82.
Gef. » 74.75, 74.86. » 7.09, 7.07.

Die Analysen zeigen, dass in diesem Falle nicht zwei Moleküle *p*-Xylol zur Einwirkung gelangt sind, sondern dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist: C₈H₄O₃ + C₈H₁₀ = C₁₁H₁₂O₂ + H₂O. Wir deuten den Vorgang durch die Annahme, dass zuerst ein Additionsproduct¹⁾ entstanden ist, welches dann unter intramolekularer Wasserabspaltung eine Dimethyl-atropasäure geliefert hat:



Dafür spricht die Beobachtung, dass die Säure 1), in Soda gelöst, zugesetzte verdünnte Kaliumpermanganatlösung augenblicklich braun färbt²⁾, 2) Wasserstoff und 3) Brom addirt.

Silbersalz. Aus der Lösung der Säure in Ammoniak mit Silbernitratlösung gefällt. Weisser, etwas lichtempfindlicher Niederschlag.

0.0946 g Sbst.: 0.0362 g Ag.

C₁₁H₁₁O₂Ag. Ber. Ag 38.16. Gef. Ag 38.27.

Die vorliegende Säure ist keine tertiäre, da das Kohlenstoffatom, an welchem die Carboxylgruppe haftet, nur an 2 weitere Kohlenstoffatome gebunden ist. Immerhin ist sie mit den tertiären Säuren vergleichbar. Es war daher für uns interessant, festzustellen, wie sich eine solche Säure gegenüber concentrirter Schwefelsäure verhalten würde. Die Versuche ergaben, dass zwar auch in diesem Falle eine Abspaltung von Kohlenoxyd eintritt, jedoch erst bei viel höherer Temperatur und keineswegs quantitativ. Die Abspaltung begann bei etwa 70°, wurde erst stärker bei 110—120° und war vollendet bei 220°.

¹⁾ Vergl. Böttinger, diese Berichte 14, 1236 [1881].

²⁾ v. Baeyer, Ann. d. Chem. 245, 146 [1888].

0.2716 g Sbst.: 20.3 ccm CO (15°, 708 mm). — 0.2876 g Sbst.: 19.8 ccm CO (16°, 713 mm).

$C_{11}H_{12}O_2$ — CO. Ber. CO 15.90. Gef. CO 8.17, 7.55.

Es lässt sich zudem nicht mit Sicherheit behaupten, dass das Kohlenoxyd der Carboxylgruppe entstammt, weil nämlich in diesem Falle die Schwefelsäure auch oxydirend gewirkt hat. Das wurde festgestellt, indem das entwickelte Gas vor dem Auffangen über analytischer Kalilauge durch eine Lösung von Natriumbicarbonat geleitet wurde, die nach Beendigung des Versuches Jodlösung entfärbte und beim Ansäuern Schwefeldioxyd entweichen liess. Eine Entscheidung über die Art der Kohlenoxydabspaltung kann nur die nähere Untersuchung des hinterbliebenen Reactionsproductes liefern.

Auch die Atropasäure (von Merck) verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure ähnlich, spaltet also Kohlenoxyd nicht in glatter Reaction ab. Die Menge desselben wird durch die Dauer des Erhitzens und die Höhe der Temperatur bedingt. Bei der zweiten Bestimmung z. B. wurden bis 140° ungefähr 90 pCt. der erhaltenen Gesamtmenge von Kohlenoxyd entwickelt, der Rest — unter gleichzeitiger reichlicher Bildung von Schwefeldioxyd (etwa 80 ccm) — beim Erhitzen bis 250°. Bei dieser Temperatur wurde der Versuch abgebrochen, weil nun das noch immer in geringer Menge gebildete Kohlenoxyd offenbar ganz oder theilweise von einer Oxydation der Substanz herrührte.

0.2474 g Sbst.: 28.8 ccm CO (15°, 697 mm). — 0.3540 g Sbst.: 50.4 ccm CO (16°, 720 mm).

$C_9H_9O_2$ — CO. Ber. CO 18.92. Gef. CO 12.53, 15.77.

2.5-Dimethyl-hydratropasäure, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$.

Wird die Dimethylatropasäure, in verdünnter Sodalösung gelöst, mit überschüssigem Natriumamalgam unter zeitweisem Einleiten von Kohlendioxyd mehrere Tage lang digerirt, so wird sie zur Dihydrosäure reducirt. Dieselbe fällt aus der filtrirten alkalischen Lösung bei Zusatz von Salzsäure aus. Sie krystallisirt aus mässig verdünntem Alkohol in farblosen, flachen, millimeterlangen Nadeln vom Schmp. 115—116°. Schon in der Kälte sehr leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Aceton. Auch aus Wasser umkrystallisirbar.

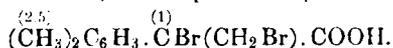
0.1888 g Sbst.: 0.5122 g CO_2 , 0.1360 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.16, H 7.87.

Gef. » 73.99, » 8.00.

Fügt man zu der verdünnten, kalten, alkalischen Lösung der Säure Kaliumpermanganat, so tritt keine Reduction (Braunfärbung) des Letzteren ein.

2.5-Dimethyl-atropasäure-dibromid,



Eine Lösung von Dimethyl-atropasäure in Schwefelkohlenstoff wurde mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Brom allmählich versetzt. Dieses wurde zunächst additiv aufgenommen. Erst nach längerem Stehen des Gemisches trat eine ganz geringe Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Product krystallisirte aus Chloroform in farblosen, mikroskopischen, kurzen Prismen, die bei 153° unter Abspaltung von Bromwasserstoff schmolzen.

0.1620 g Sbst.: 0.1830 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 47.62. Gef. Br 48.08.

 α, α -Di-*m*-xylolpropionsäure, $\overset{(2.4)}{[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2}\overset{(1)}{\text{C}}(\text{CH}_3).\text{COOH}$.

Wendet man bei der Condensation von Brenztraubensäure mit *m*-Xylol die gleiche concentrirte Schwefelsäure (von etwa 95 pCt.) an, wie bei den bisher beschriebenen Condensationen, so beobachtet man schon bei -15° eine Abspaltung von Kohlenoxyd und bekommt ein Reactionsproduct, das schwer zu verarbeiten ist. Dagegen hat sich die Anwendung einer 90-proc. Schwefelsäure als zweckmässig erwiesen. Es wurde dabei so verfahren, wie beim *p*-Xylol angegeben, mit dem Unterschiede, dass das Gemisch 3-4 Stunden bei 0° durchgerührt wurde. Die nach dem Eintragen in Wasser und längerem Stehen (Verdunstenlassen des überschüssigen Xylols) ausgeschiedene Masse wurde mit Soda aufgenommen und die so erhaltene Lösung mit Aether durchgeschüttelt. Die abgelassene alkalische Flüssigkeit wurde durch gelindes Erwärmen von gelöstem Aether befreit, auf etwa 1½ Liter verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fiel ein weisser Niederschlag aus, der aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Dicke Täfelchen mit rhombischer Oberfläche, oft zu Aggregaten vereinigt, oder sechsseitige, zugespitzte Prismen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 168-169° schmelzen. Schon in der Kälte sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

0.1696 g Sbst.: 0.5012 g CO₂, 0.1193 g H₂O.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 80.85, H 7.80.

Gef. » 80.60, » 7.81.

Die in der Ueberschrift angenommene Constitutionsformel ist bezüglich der Stellung der Methylgruppen nicht ganz sicher. Es ist nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass der Brenztraubensäurerest zwischen die beiden Methylgruppen eingetreten ist.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, spaltet die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxyd ab. Bei der quantitativen Bestimmung desselben wurde bis auf 50° erwärmt.

0.2416 g Sbst.: 21.8 ccm CO (15°, 700 mm).

$C_{19}H_{22}O_2 - CO$. Ber. CO 9.92. Gef. CO 9.75.

Silbersalz. Weisser, pulveriger Niederschlag.

0.1210 g Sbst.: 0.0332 g Ag.

$C_{19}H_{21}O_2 Ag$. Ber. Ag 27.76. Gef. Ag 27.43.

Freiburg (Schweiz), I. chem. Laboratorium der Universität.

140. Franz Kunckell und Wilhelm Theopold:
Ueber Monobrom-tetrahydrochinolin.

(Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Restock.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Februar 1905.)

Die Einwirkung von Brom auf Tetrahydrochinolin ist schon vor Jahren von Lubavin und W. Königs¹⁾ im Verein mit L. Hoffmann näher untersucht worden. Nach Lubavin wird Tetrahydrochinolin durch überschüssiges Brom in Tribromchinolin, $C_9H_4Br_3N$, übergeführt. Königs gelang es bei Anwendung von weniger Brom, Substitutionsproducte der hydrirten Base, und zwar ein Monobrom- und Dibrom-Tetrahydrochinolin, zu erhalten. Je nachdem er 1 Molekül oder 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül der Base einwirken liess, erhielt er vorwiegend die erstere oder die letztere Verbindung. Die Trennung der entstandenen Producte gelang leicht, vermöge der verschiedenen starken basischen Eigenschaften derselben. Diese Bromirung wurde in Chloroformlösung ausgeführt und lieferte stets nur ein Gemisch von Halogensubstitutionsproducten. Wir haben Acetyltetrahydrochinolin in Eisessig bromirt und erhielten so leicht ein Bromtetrahydrochinolin. Da sich Anilin resp. dessen Salze viel leichter bromiren lassen als Acetanilid, war anzunehmen, dass sich das Acetyltetrahydrochinolin dem Acetanilid ähnlich verhalten müsse.

Wir lösten 10 g Acetyltetrahydrochinolin in 10 ccm Eisessig und gaben hierzu eine Lösung von 18 g Brom (2 Mol.-Gew.), ebenfalls mit 10 ccm Eisessig verdünnt. Unter Erwärmung trat sofort Reaction ein. Es ist zweckmässig, die Bromlösung in kleinen Portionen zuzufügen. Man beobachtet beim jedesmaligen Bromzusatz eine geringe Trübung, die aber beim Umrühren sofort verschwindet. Die noch warme, rothe

¹⁾ Diese Berichte 16, 728—738 [1883].