

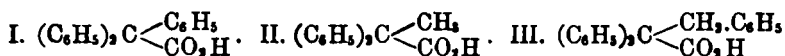
Das analysenreine Aurat schmilzt zwischen 198—200° (unkorr.) zu einer klaren roten Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder kristallinisch erstarrt. Das aus analysiertem Aurat regenerierte Chlorid schmilzt bei 184°. Es ist durch Phosphorwolframsäure in starker Verdünnung fällbar, nicht aber (im Gegensatz zum Guanidin) durch Pikrinsäure resp. Natriumpikrat. Die durch Oxydation von Arginin und Agmatin gewonnenen Präparate verhalten sich vollkommen wie die synthetische  $\gamma$ -Guanidino-buttersäure.

#### 456. A. Bistrzycki und Louis Mauron:

**Entcarbonylierung der durch Paarung von Phenyl-brenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden tertiären Säuren.**

(Eingegangen am 15. Oktober 1910.)

Nachdem im unterzeichneten Laboratorium gezeigt worden war, daß tertiäre Säuren, wie die Triphenyl-essigsäure<sup>1)</sup> (I) oder die Methyl-diphenyl-essigsäure<sup>2)</sup> (II), bei der Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure quantitativ Kohlenmonoxyd abspalten, hätte es fast selbstverständlich erscheinen können, daß auch Säuren vom Typus der Benzyl-diphenyl-essigsäure (III) unter den gleichen Umständen Kohlenoxyd in äquimolekularer Menge abgäben.



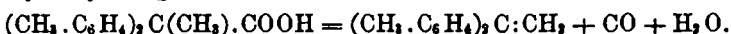
Wir haben es trotzdem nicht für überflüssig gehalten, diese Annahme experimentell zu prüfen, zumal da sich ja schon bei anderer Gelegenheit<sup>3)</sup> ergeben hatte, daß kleine Verschiedenheiten in der Konstitution zweier Säuren sehr beträchtliche Unterschiede bei ihrer Entcarbonylierung zur Folge haben können. In der Tat haben wir nun gefunden, daß die untersuchten Säuren vom Typus III, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, zwar auch leicht und reichlich Kohlenoxyd liefern, jedoch nicht quantitativ, sondern nur zu  $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$  der berechneten Menge. Diese Unvollständigkeit der Reaktion beruht vielleicht auf einer gleichzeitig vor sich gehenden teilweisen Sulfonierung der Säure, deren sulfonierter Anteil sich der Kohlenoxyd-Abspaltung unter den gewählten Bedingungen anscheinend entzieht.

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Gyr, diese Berichte 38, 839, 1822 [1905].

<sup>2)</sup> Bistrzycki und Reintke, ebenda S. 840.

<sup>3)</sup> Bistrzycki und v. Weber, diese Berichte 43, 2504 [1910].

Die Reaktionsprodukte sind in kaltem Wasser leicht löslich, also höchst wahrscheinlich gleichfalls, jedoch wohl sekundär entstandene Sulfonsäuren<sup>1)</sup> (oder Alpharyl-schwefelsäuren). Diese Feststellung überraschte uns, da die Methyl-diaryl-essigsäuren unter den gleichen Umständen keine Sulfonierung erfahren, sondern die entsprechenden Diaryl-äthylene geliefert hatten, z. B.<sup>2)</sup>:



Triaryl-äthylene, deren Bildung wir hiernach in unserem Falle erwartet hatten, ließen sich auf diesem Wege nicht gewinnen.

Die verschiedenen Benzyl-diaryl-essigsäuren haben wir aus Phenyl-brenztraubensäure und aromatischen Kohlenwasserstoffen hergestellt unter Verwendung von abgekühlter konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel, ganz so wie C. Böttiger<sup>3)</sup> und Haib<sup>4)</sup> und später Bistrzycki und Reintke<sup>5)</sup> die Brenztraubensäure mit Kohlenwasserstoffen gepaart hatten. Dabei zeigte sich die Phenyl-brenztraubensäure minder reaktionsfähig als die nicht phenylierte Säure: Während letztere mit Benzol und *m*-Xylol etwa ebenso leicht reagiert wie mit Toluol und *o*-Xylol, gelang es uns nicht oder nur höchst mangelhaft, erstere Säure mit Benzol und *m*-Xylol zu kondensieren; mit Toluol, Äthylbenzol und *o*-Xylol vereinigte sie sich aber unter den gleichen Bedingungen ohne Schwierigkeit. Brenztraubensäure und *p*-Xylol liefern in anomaler Reaktion 2.5-Dimethyl-atropasäure<sup>6)</sup>, die phenylierte Säure ergab uns dagegen in diesem Falle eine Sulfonsäure, deren Konstitution wir noch nicht ermittelt haben.

### Experimentelles.

Zur Gewinnung der Phenyl-brenztraubensäure eignet sich nach unseren Erfahrungen am besten die Methode von Erlenmeyer jun., nach der zunächst Benzylcyanid und Oxalester mittels Natriumäthylat (in alkoholischer Lösung) zu Phenyl-cyan-brenztraubensäureester kondensiert werden, der dann beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlendioxyd-Entwicklung die gewünschte Säure liefert.

Indem wir, von der Vorschrift Erlenmeyers<sup>7)</sup> etwas abweichend, in eine Lösung von 9.2 g Natrium in 220 ccm absolutem Alkohol 58.5 g Oxalester und 47 g Benzylcyanid ohne abzukühlen eintrugen, weiter aber jener

<sup>1)</sup> Vergl. Bistrzycki und Mauron, ebenda 40, 4372, 4377 [1907].

<sup>2)</sup> Bistrzycki und Reintke, diese Berichte 38, 840 [1905].

<sup>3)</sup> Ebenda 14, 1595 [1881].

<sup>4)</sup> Ebenda 15, 1474 [1882].

<sup>5)</sup> a. a. O. — Vergl. auch O. Fischer und Castner, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 82, 284, 285 [1910].

<sup>6)</sup> Bistrzycki und Reintke, diese Berichte 38, 844 [1905].

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. 271, 173 ff. [1892].

Vorschrift folgten, erhielten wir 70 g rohen oder 60 g reinen Cyanester, während Erlenmeyer als Ausbeute an rohem Ester nur ungefähr 47 g angibt.

Wie neuerdings C. F. Lamoni<sup>1)</sup> beobachtet hat, kann man die Ausbeute an reinem Ester sogar bis auf 72 g steigern, wenn man das nach unseren obigen Angaben bereitete Kondensationsgemisch vor der Weiterverarbeitung über Nacht stehen läßt.

Die Verseifung des Cyanesters kann nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Arbenz<sup>2)</sup> erfolgen. Bessere Ausbeuten erzielten wir, als wir je 16 g Ester mit einer noch warmen Mischung von 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 736 ccm Wasser am Rückflußkühler rasch zum Sieden erhitzen. Sobald der Ester vollständig gelöst war (meist nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden), ließ man die Lösung erkalten, wobei die Phenyl-brenztraubensäure — wenn der Ester ganz rein gewesen war — in glänzend weißen Blättchen und in fast theoretischer Ausbeute (bis zu 95 %) auskristallisierte<sup>3)</sup>. — War hingegen der verwendete Ester stark gelb gefärbt, also unrein, oder ließ man zu lange kochen, so kristallisierte die Säure unter geringer Verharzung aus. In diesem Falle wurde das abfiltrierte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Produkt in mäßig konzentrierter Sodalösung aufgenommen und die alkalische Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Dabei scheiden sich die Verunreinigungen und Nebenprodukte sofort aus, während die Phenyl-brenztraubensäure noch einige Zeit in Lösung bleibt. Man filtriert sogleich möglichst schnell. Aus dem Filtrat kristallisiert nun, namentlich bei weiterem Zusatz von Salzsäure, die Ketosäure sehr schön aus. Gewöhnlich wurde sie noch aus Aceton + Wasser oder aus Chloroform umkristallisiert. — Bei mehrmonatigem Aufbewahren in Stöpselgläsern erwies sich die Säure als nicht ganz beständig. Sie färbte sich rötlich und schien einer langsamen Oxydation zu unterliegen, worauf das Auftreten eines Geruches nach Benzaldehyd hindeutete.

$\alpha$ -Benzyl-4,4'-ditolyl-essigsäure( $\alpha, \alpha$ -Di-[*p*-tolyl]- $\beta$ -phenylpropionsäure),  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot COOH$ .

In 45 ccm vorher auf  $-10^\circ$  abgekühlte, etwa 95-prozentige, reine Schwefelsäure wurden allmählich, unter andauerndem, kräftigem Rühren (Turbine!) erst 5 g fein gepulverte Phenyl-brenztraubensäure, dann 10 g (= 11.6 ccm) reines Toluol eingetragen, indem die Temperatur nicht über  $-3^\circ$  steigen gelassen wurde. Nach weiterem 2-stündigem Verrühren bei dieser (oder etwas niedrigerer) Temperatur wurde die breiig gewordene, dunkelgelbe Masse in  $\frac{3}{4}$  l Eiswasser eingetragen, wobei sich ein weißer, pulveriger Niederschlag (8 g) abschied. Er kristallisierte aus Alkohol in feinen, glänzenden, farblosen Nadelchen oder — bei langem Stehen einer nicht zu konzentrierten, absolut-al-

<sup>1)</sup> Dissertation, Friburg (Schweiz) 1910, S. 18.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 333, 228 [1904].

<sup>3)</sup> Die schwefelsaure Mutterlauge kann zur Verseifung einer weiteren Menge des Cyanesters gebraucht werden.

koholischen Lösung — in ziemlich großen, meist zu dichten Aggregaten vereinigten, schiefen Prismen. Schmp. 176°. Leicht löslich in kaltem Benzol oder Äther, ziemlich schwer in siedendem Ligroin.

$C_{23}H_{21}O_3$ . Ber. C 83.63, H 6.66.

Gef. <sup>1)</sup> 83.10, 83.57, <sup>2)</sup> 6.99, 6.75.

In Analogie zu der Säure aus Brenztraubensäure und Toluol, für welche die *para*-Stellung der Methylgruppen in den Toluolresten bewiesen wurde <sup>3)</sup>, ist die vorliegende Verbindung als Benzyl-di-(*p*-tolyl-)essigsäure zu betrachten. Daß die Phenyl-brenztraubensäure in diesem Falle nicht etwa in ihrer desmotropen Form als Oxy-zimtsäure <sup>4)</sup>,  $C_6H_5 \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ , reagiert und durch Kondensation und Addition eine Verbindung von der Formel  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2H$ , geliefert hat, folgt daraus, daß das unzweifelhaft analog gebaute Kondensationsprodukt aus Anisol bei der Oxydation Di-*p*-anisyl-keton liefert <sup>4)</sup>, also beide Anisolreste an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält.

Das Silbersalz, aus einer Lösung der Säure in Ammoniakwasser nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks gefällt, ist ein weißer, käsiger, ziemlich lichtbeständiger, in kochendem Wasser etwas löslicher Niederschlag.

$C_{73}H_{51}O_3Ag$ . Ber. Ag 24.76. Gef. Ag 24.45.

Der Methylester wurde durch 3-stündiges Erhitzen der Säure (2 g) mit Jodmethan (0.9 g), Ätzkali (0.4 g) und Methylalkohol (12 ccm) im Rohr bei 100° erhalten und zwar zunächst als Öl, das langsam kristallisierte. Aus siedendem Methylalkohol, in dem er ziemlich leicht löslich ist, umkristallisiert, bildet der Ester glänzende, farblose, sechsheitige Prismen vom Schmp. 117°.

$C_{24}H_{24}O_2$ . Ber. C 83.72, H 6.97.

Gef. <sup>1)</sup> 83.77, <sup>2)</sup> 7.03.

Kohlenoxyd-Abspaltung. Mit konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur übergossen, löst sich die Benzyl-ditolyl-essigsäure allmählich, indem sie sich dabei orange-gelb färbt. Alsbald tritt eine langsame Entwicklung von Kohlenoxyd auf, die lebhaft wird, wenn man die Flüssigkeit auf 30° erwärmt. Bei etwa 50° färbt sich die vorher hellgelbe Lösung rotbraun. Die quantitativen Kohlenoxyd-Abspaltungen wurden nach den Angaben von Bistrzycki und v. Siemiradzki <sup>5)</sup> vorgenommen.

$C_{23}H_{21}O_2$  — CO. Ber. CO 8.48. Gef. CO 5.30 (I), 5.40 (II), 5.55 (III).

<sup>1)</sup> Die Analysenprotokolle, sowie sonstige nähere Angaben finden sich in der Dissertation von L. Mauron, Freiburg (Schweiz) [1907].

<sup>2)</sup> Vergl. E. Reintke, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1905, S. 25.

<sup>3)</sup> Vergl. Ruhemann und Stapleton, Journ. Chem. Soc. **77**, 241 [1900].

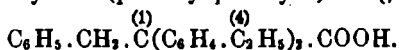
<sup>4)</sup> Lamoni, Dissert., Freiburg [Schweiz], 1910, S. 33.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **39**, 53 [1906].

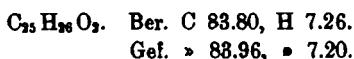
Bei I und II wurde reine Schwefelsäure von 94–95% verwendet, bei III eine Mischung von 2 Vol. dieser konzentrierten Säure mit 3 Vol. rauchender Säure von ungefähr 7% Anhydridgehalt. Endtemperatur bei I 100°, wobei kein Schwefeldioxyd als Nebenprodukt auftrat; bei II 170°, wobei sich viel Schwefeldioxyd bildete, etwa 50 ccm, natürlich auch abhängig von der Dauer des Erhitzens; bei III 150°, dabei tiefe Bräunung der Lösung.

Die hinterbleibenden schwefelsauren Lösungen ergaben beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag, auch dann nicht, wenn die Reaktion ohne Erhitzen durchgeführt worden war.

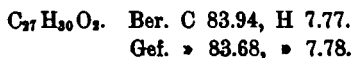
$\alpha$ -Benzyl-di-(*p*-äthylphenyl-)essigsäure,



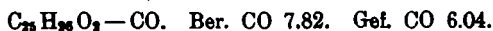
Die Kondensation wurde wie die mit Toluol vorgenommenen unter Verwendung von 50 ccm Schwefelsäure, 3 g Phenyl-brenztraubensäure und 6 g Äthylbenzol, indem man die Temperatur ganz allmählich, schließlich bis auf höchstens 5° steigen ließ. Das gelbliche, halb feste Rohprodukt erstarrte unter Wasser bald. Es krystallisierte aus Alkohol in Büscheln dicker Nadeln. Schmp. 183–184°. Ausbeute: 2.5 g reine Substanz. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig und krystallisiert aus letzterem auf Wasserzusatz in flachen, zugespitzten Prismen.



Der Äthylester wurde analog dem oben beschriebenen Methylester dargestellt. Farblose, mikroskopische Prismen aus Alkohol, darin schon in der Kälte beträchtlich löslich. Schmp. 61°.

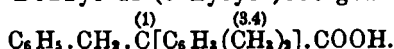


Die Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Säure verlief ganz ähnlich wie im vorigen Fall.



Entsprechend der hohen Endtemperatur von 280° entstand außerdem sehr viel Schwefeldioxyd (135 ccm).

$\alpha$ -Benzyl-di-(*o*-xylyl-)essigsäure,



Die Darstellung wurde abermals wie die des Toluol-Produktes durchgeführt und zwar mit 2 g Phenyl-brenztraubensäure, 4 g *o*-Xylol und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure. In diesem Fall darf die Temperatur des Gemisches nicht über –5° steigen, da sonst schon etwas Kohlenoxyd auftritt. Die Ausbeute an roher Säure war fast

quantitativ (4 g statt 4.36 g), verringerte sich jedoch, als größere Mengen in Arbeit genommen wurden. Ist das auf Ton getrocknete Rohprodukt nur schwach gelb gefärbt, so kann es direkt aus Ligroin umkrystallisiert werden. Ist es dagegen tief braunrot, so reinige man es vorher durch Lösen in sehr verdünnter, warmer Sodalösung, Filtrieren und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure. Glänzende, vierseitige Prismen oder Täfelchen. Schmp. 160°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, woraus bei langsamem Verdunsten lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln krystallisieren.

$C_{25}H_{26}O_3$ . Ber. C 83.80, H 7.26.  
Gef. » 83.55, 83.77, » 7.30, 7.23.

Die Stellung der Methylene in 3 und 4 bzw. 3' und 4' gegenüber dem zentralen Kohlenstoffatom ist, obschon nicht bewiesen, doch so gut wie sicher.

Der Methylester, wie der vorige erhalten, krystallisiert aus Ligroin in mikroskopischen, oft zu Warzen vereinigten Prismen. Schmp. 96—97°. In Benzol schon in der Kälte sehr leicht löslich, weniger in Methylalkohol, aus dem er auch krystallisierbar ist.

$C_{26}H_{28}O_3$ . Ber. C 83.87, H 7.53.  
Gef. » 84.11, » 7.81.

Kohlenoxyd-Abspaltung. Die Säure löst sich schon in der Kälte in konzentrierter Schwefelsäure unter orangegelber Färbung derselben und langsamer Kohlenoxyd-Entwicklung, die beim Erwärmen rasch zunimmt, während die Färbung sich vertieft. Bei ungefähr 120° Schwärzung und beginnende Schwefeldioxyd-Bildung.

$C_{25}H_{26}O_2 - CO$   
Ber. CO 7.82. Gef. CO (I. Endtemp. 120°) 6.00, (II. Endtemp. 180°) 7.03.

Der Versuch II<sup>1)</sup> wurde ausnahmsweise mit einer 88-prozentigen Schwefelsäure ausgeführt. Hier begann erst um 100° die Entwicklung von Kohlenoxyd, dessen Volumen um 130° konstant wurde. Daß in diesem Fall etwas mehr Kohlenoxyd erhalten wurde als mit der 95-prozentigen Säure (in I), ist vielleicht so zu erklären, daß die verdünntere Säure trotz der erhöhten Reaktionstemperatur schwächer sulfonierend wirkt (vergl. oben).

Auch wenn man die Benzyl-dixylyl-essigsäure (1 g) mit 95-proz. Schwefelsäure (20 ccm) nur bei Zimmerwärme unter zeitweisem Um-

<sup>1)</sup> Wir verdanken ihn Hrn. cand. Grafen Rostworowski, der den Einfluß zu studieren begonnen hat, welchen die Konzentration der Schwefelsäure auf die Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren ausübt.

schwenken so lange stehen läßt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, gibt die Lösung, in Wasser gegossen, keinen Niederschlag.

Man könnte vielleicht erwarten, daß sich aus den oben beschriebenen drei Säuren, die so leicht Kohlenoxyd abgeben, auch Kohlendioxyd unschwer, etwa durch Erhitzen eliminieren ließe. Das ist indessen keineswegs der Fall. Die äthylirte Säure z. B. kann 100° über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne die geringste Gasentwicklung aufzuweisen. Ähnliches gilt für die beiden anderen Säuren.

Unter den für das *o*-Xylol angegebenen Bedingungen vereinigte sich Phenyl-brenztraubensäure mit *m*-Xylol nicht, blieb vielmehr größtenteils unverändert. Wiederholte Kondensationen mit Benzol führten in sehr mangelhafter Ausbeute zu Produkten, die sich als Gemische erwiesen. Nur einmal konnte daraus in minimaler Menge eine Säure isoliert werden, die den Schmelzpunkt (162°) der erwarteten Benzyl-diphenyl-essigsäure<sup>1)</sup> besaß. Auch die Produkte aus Cumol und Cymol waren schwer zu reinigen. Mesitylen und Naphthalin ließen sich in einigen Vorversuchen mit Phenyl-brenztraubensäure überhaupt nicht paaren.

Leicht dagegen kondensiert sich dieselbe mit Phenolen und Phenoläthern, wie C. F. Lamoni<sup>2)</sup> im Anschluß an unsere Versuche festgestellt hat. Von den hierbei entstehenden Körpern kristallisiert nur ein Teil, die anderen sind amorph<sup>3)</sup> und setzen der Reinigung große, noch nicht völlig überwundene Schwierigkeiten entgegen.

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

<sup>1)</sup> Vergl. Neure, Ann. d. Chem. 250, 147 [1889].

<sup>2)</sup> Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1910.

<sup>3)</sup> Auch die Produkte der Kondensation von Brenztraubensäure mit Phenolen und Phenoläthern sind meist amorph. Vergl. C. Böttinger, diese Berichte 16, 2071 [1883]; jedoch auch F. v. Weber, Dissert. Freiburg (Schweiz), 1905, Anhang, S. 54.