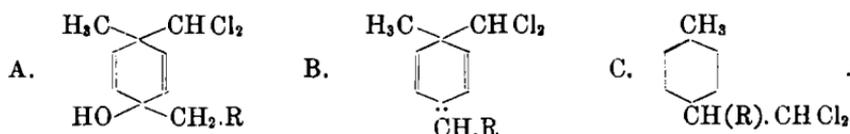


erhalten hatten; bei der Curcumasäure war ein solches nicht entstanden. Das lehrte uns, daß eine Konstitutionsformel für die Curcumasäure aufgestellt werden muß, welche die Bildung eines Lactones bei der Oxydation ausschließt.

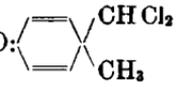
### 80. K. Auwers: Zur Kenntnis hydroaromatischer Verbindungen: Über eine Carbonsäure aus der Semibenzolgruppe.

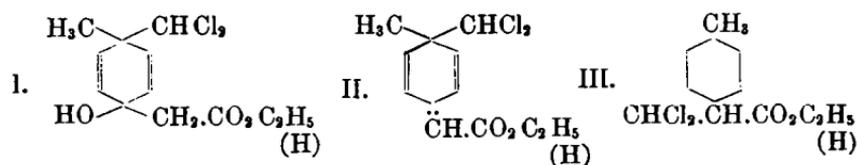
(Eingegangen am 21. Februar 1911.)

In früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> konnte ich mit meinen Mitarbeitern feststellen, daß allgemein Alkohole des Typus A durch Wasserabspaltung in die von mir als Semibenzolderivate bezeichneten Verbindungen B übergehen und diese sich ihrerseits mit größter Leichtigkeit weiter in die isomeren aromatischen Substanzen vom Schema C umlagern.



Es fragte sich, ob die gleiche merkwürdige Wanderung des chlorhaltigen Radikals eintreten würde, wenn R nicht, wie in den bisher untersuchten Beispielen, ein Alkyl, sondern eine andere Gruppe, z. B. ein Carboxyl, ist. Es wurden daher Versuche angestellt, ob sich die hydroaromatischen Ketone, die zur Darstellung jener Substanzen gedient hatten, auch in Oxy-carbonsäureester überführen lassen, und ob diese Verbindungen dann dieselbe Folge von Umwandlungen erleiden wie die analogen Alkohole.

Die Versuche haben ein positives Ergebnis gehabt; denn es gelang, ausgehend von dem Keton  die folgenden Ester und Säuren darzustellen:



<sup>1)</sup> B. 36, 1861, 3902 [1903]; 38, 1697 [1905]; 39, 3748 [1906]. A. 352, 219, 273, 288 [1907].

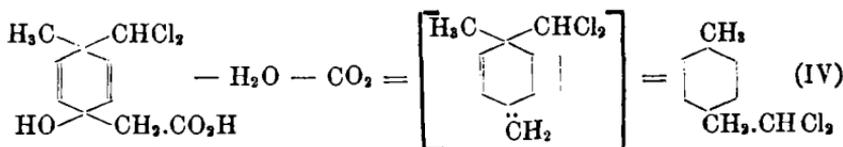
Der Oxyester I wurde aus dem Keton nach der Reformatsky-Saytzeffschen Methode in der von Wallach verbesserten Form mit Zink und Bromessigsäureäthylester gewonnen. Die Kondensation verlief glatt, und das Reaktionsprodukt war über Erwarten beständig, denn da derartige Oxycarbonsäureester schon bei Anwesenheit einer Doppelbindung im Kern sehr zur Wasserabspaltung neigen<sup>1)</sup>, hatte die Befürchtung nahe gelegen, daß das Produkt schon während der Darstellung Wasser verlieren und dann weitere Umwandlungen erleiden würde.

Allerdings ist es schwer, den Oxyester in ganz reinem Zustand zu erhalten, denn eine Reinigung durch Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ist ausgeschlossen, da er hierbei Wasser abspaltet<sup>2)</sup>. Dagegen bietet die Reindarstellung der zugehörigen freien Säure aus dem Ester keine besonderen Schwierigkeiten. Zwar entstehen bei der Verseifung, auch wenn diese vorsichtig durchgeführt wird, neben der Oxysäure regelmäßig kleinere oder größere Mengen der dreifach ungesättigten Säure II, doch lassen sich die beiden Substanzen durch ihre ungleiche Löslichkeit in Benzol von einander trennen.

Die 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-ol-4-essigsäure-4 (I) ist eine gut krystallisierte Verbindung vom Schmp. 119°, die jedoch wenig haltbar ist, denn auch bei gewöhnlicher Temperatur spaltet sie allmählich Wasser ab und zersetzt sich im Laufe einiger Wochen vollständig.

Rasch erfolgt diese Wasserabspaltung bei höherer Temperatur, z. B. auf dem Wasserbade, doch kann man auf diesem Wege die Methencarbonsäure (II) nicht gewinnen, da unter diesen Umständen das primäre Reaktionsprodukt sofort in das stabile Benzolderivat, die Säure III, übergeht.

Dagegen gelangt man zu den Semibenzolderivaten II, wenn man die Oxysäure oder ihren Ester kurze Zeit mit wasserfreier Ameisensäure in der Kälte schüttelt. Bei diesem Prozeß spaltet jedoch, selbst wenn man mit Eis kühlt, ein beträchtlicher Teil der freien Säure außer Wasser auch Kohlendioxyd ab, und nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Wallach, A. 323, 135 [1902]; Auwers und Peters, B. 43, 3094 [1910].

<sup>2)</sup> Im hohen Vakuum ist der Versuch noch nicht angestellt worden.

bilden sich als Nebenprodukt reichliche Mengen des aromatischen Chlorids IV.

Weit glatter verwandelt sich der Oxyester bei der gleichen Behandlung in den dreifach ungesättigten Ester II, den man auf diesem Wege in annähernd quantitativer Ausbeute erhält. Für die Gewinnung der freien Methencarbonsäure entzieht man daher zweckmäßig zunächst dem Oxyester Wasser und verseift darauf mit der nötigen Vorsicht das entstandene Reaktionsprodukt.

Die auf dem einen oder dem anderen Wege gewonnene 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2,5-methencarbonsäure-4 (II) ist gleichfalls eine gut krystallisierte Substanz und schmilzt — langsam erwärmt — bei 107—108°. Erhitzt man die Verbindung höher, so findet ein heftiges Aufsieden statt; ein Zeichen, daß die Umlagerung in die isomere aromatische Säure III eingetreten ist. Dabei wird gleichfalls etwas Kohlendioxyd entwickelt, und dem Reaktionsprodukt ist daher regelmäßig etwas Chlorid IV beigemischt.

Die gleiche Umwandlung, jedoch ohne nennenswerte Abspaltung von Kohlensäure, findet statt, wenn man die Methencarbonsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sie erweicht allmählich, schmilzt dann zusammen und erstarrt schließlich wieder zu einer strahlig-krystallinischen Masse, in der die aromatische Säure in annähernd reiner Form vorliegt.

Der Äthylester der hydroaromatischen Säure (II) stellte, wenn er aus dem rohen Oxyester gewonnen worden war, ein ziemlich dunkel gefärbtes Öl dar, das nicht rektifiziert werden konnte, da sich der Körper bei höherer Temperatur mit größter Heftigkeit in den aromatischen Ester umlagert. Auch die aus gereinigtem Oxyester dargestellten Präparate waren dunkel; doch bewiesen die analytischen und optischen Bestimmungen, daß gröbere Verunreinigungen in ihnen nicht vorhanden waren.

Ein ganz reines Präparat wurde für die Zwecke der optischen Untersuchung aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl dargestellt. Die Exaltation der molekularen und spezifischen Refraktion und Dispersion des Körpers ist sehr bedeutend und schließt sich mit den Werten

$$E\Sigma_{\alpha} = + 1.79, E\Sigma_D = + 1.92, E\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha} = + 117 \%$$

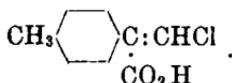
gut an die Beobachtungen an, die an Substanzen gemacht wurden, in deren Molekülen gleichfalls eine fortlaufende Kette von drei konjugierten Doppelbindungen vorkommt. (Vergl. exper. Teil.)

Das Umlagerungsprodukt der Methencarbonsäure, die  $\beta, \beta$ -Dichlor- $\alpha$ -[p-tolyl]-propionsäure (III) schmilzt bei 156°. Ihr Äthylester ist ein farbloses Öl, das unter einem Druck von 15 mm

unzersetzt bei 162—164° siedet. Die aus rohem Oxyester über den Methencarbonsäureester gewonnenen Präparate enthalten in der Regel noch etwas des ursprünglichen Ketons beigemischt. Für die Analyse wurde daher eine kleine Menge durch Umlagerung des eben erwähnten reinen Methencarbonsäureesters dargestellt.

Im Gegensatz zu der isomeren hydroaromatischen Verbindung ist der Ester mit seinen 3 »neutralen« Doppelbindungen, bis auf eine mäßige Exaltation des Zerstreungsvermögens, optisch normal.

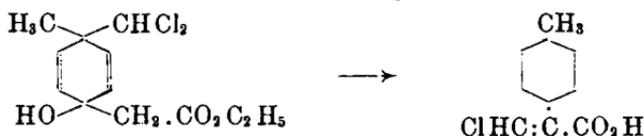
Gegen überschüssiges Alkali sind sowohl die aromatische Säure wie ihr Ester sehr empfindlich. Man kann zwar die Säure mit Natronlauge titrieren und gewinnt sie aus der neutralen Lösung unverändert zurück; läßt man aber eine alkalische Lösung der Säure längere Zeit stehen, so wird Salzsäure abgespalten, und es entsteht die  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -[*p*-tolyl]-acrylsäure oder  $\beta$ -Chlor-*p*-methylatropasäure,



In der Wärme geht diese Umwandlung in kürzester Frist vor sich,

Es gelingt daher auch nicht, größere Mengen des aromatischen Esters glatt in die zugehörige Säure zu verwandeln, da auch bei vorsichtigem Arbeiten dem Verseifungsprodukt mehr oder weniger von der ungesättigten Säure beigemischt ist.

Mit der gleichen Leichtigkeit kann man das Acrylsäurederivat auch direkt aus dem Oxyester oder dem Methencarbonsäureester oder diesen Säuren selbst erhalten, also beispielsweise die Reaktion:



in einer einzigen Operation durchführen. Daß alle die genannten Substanzen dazu neigen, unter dem Einfluß überschüssiger Lauge in dieses stabile Endprodukt aller Umwandlungen überzugehen, ist bei der Darstellung der labilen Zwischenprodukte stets im Auge zu behalten, da man durch unvorsichtige Behandlung mit Alkali, namentlich wenn man nicht jede stärkere Temperaturerhöhung vermeidet, leicht an Stelle der gewünschten Verbindungen lediglich die Chlor-methylatropasäure erhält.

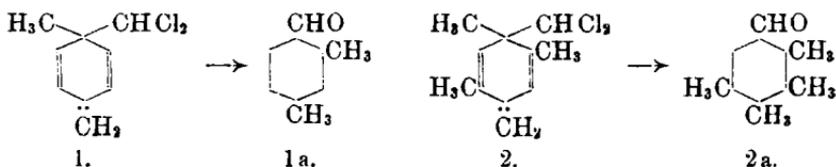
Obwohl man nach den früheren Erfahrungen über Semibenzol-derivate und nach dem chemischen und physikalischen Verhalten der besprochenen Körper an der Richtigkeit der für sie aufgestellten Formeln nicht zu zweifeln brauchte, schien es doch nicht überflüssig,

die Konstitution des Endproduktes noch direkt zu beweisen. Zu diesem Zweck wurde der Ester der gechlorten ungesättigten Säure mit Kaliumpermanganat oxydiert und der entstandene Ketocarbonsäureester in Gestalt seines Phenylhydrazons isoliert. Die Substanz schmolz bei  $94^{\circ}$  und erwies sich identisch mit dem Phenylhydrazon des zum Vergleich aus Äthylloxalsäurechlorid und *p*-Toluol dargestellten *p*-Tolyl-glyoxylsäure-äthylesters,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ . Auch die Verseifungsprodukte der beiden Präparate — das *p*-Tolyl-glyoxylsäure-phenylhydrazon — stimmten in ihrem Schmelzpunkt ( $142^{\circ}$ ) und sonstigen Eigenschaften überein.

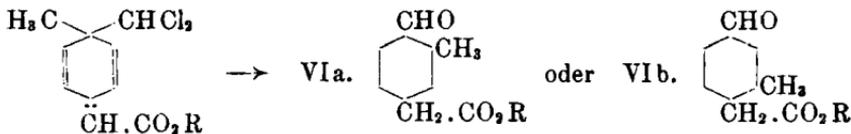
Die Konstitution des Endproduktes ist damit zur Genüge bewiesen.

Die geschilderten Versuche zeigen, daß ein Carboxyl im Methen eines Semibenzolderivates die Wanderung des Dichlormethyls zu dieser Seitenkette nicht hindert, und man darf daher nach Analogien annehmen, daß auch homologe hydroaromatische Säuren sich in gleicher Weise in die isomeren Säuren der Benzol-Reihe umlagern werden.

Auch sonst bestehen Ähnlichkeiten zwischen den carboxylfreien und den carboxylhaltigen Semibenzolderivaten. Es ist früher<sup>1)</sup> mitgeteilt worden, daß die beiden gechlorten Semibenzole 1 und 2 durch konzentrierte Schwefelsäure in die aromatischen Aldehyde 1a und 2a verwandelt werden.



Entsprechend entsteht beim Eintragen des Esters der oben beschriebenen Methencarbonsäure in kalte konzentrierte Schwefelsäure eine Substanz, die den Charakter eines aromatischen Aldehyds und eines Säureesters besitzt. Ob der Verbindung die Formel VIa oder VIb

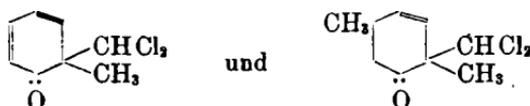


zukommt, wurde noch nicht untersucht, da diese Frage weniger Interesse bietet, und die Substanz bisjetzt nur in mäßiger Ausbeute in Gestalt ihres Semicarbazons gewonnen wurde. Die Reaktion verläuft

<sup>1)</sup> A. 352, 239 f. [1907].

nämlich viel weniger glatt als bei den carboxylfreien Substanzen, da ein großer Teil des Esters bei der Operation verseift wird und die freie Methencarbonsäure dann sofort Kohlendioxyd abspaltet.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß Versuche, auch aus den *ortho*-substituierten Ketonen



hydroaromatische Oxycarbonsäureester zu gewinnen, vorläufig fehlgeschlagen sind, denn entweder verharzten die Reaktionsgemische gänzlich, oder es wurde lediglich das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Offenbar verhindern die orthoständigen Substituenten, vor allem wohl das Dichlormethyl, einen normalen Verlauf der Reaktion.

Eine Reihe von Vorversuchen zu dieser Arbeit ist von Hrn. Dr. F. von der Heyden ausgeführt worden; im übrigen habe ich mich bei ihr der verständnisvollen und gewandten Unterstützung des Hrn. Dr. K. Müller erfreut.

### Experimentelles.

#### 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-ol-4-essigsäureäthylester-4 (1).

19 g 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-on-4 und 16 g  $\alpha$ -Bromessigsäureäthylester werden in 100 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 6.6 g Zinkspänen versetzt. Man erwärmt das Gemisch am Rückflußkühler vorsichtig bis zum Eintritt der lebhaften Reaktion, kühlt dann ab und erwärmt schließlich wieder, bis sich das Zink bis auf Spuren gelöst hat. Die Umsetzung pflügt in 3 Stunden beendet zu sein.

Man kann auch die doppelten Mengen auf einmal ohne Schaden für die Ausbeute verarbeiten.

Zu dem Reaktionsgemisch fügt man verdünnte Schwefelsäure, hebt die benzolische Schicht ab, schüttelt die wäßrige Schicht einmal mit Äther durch und saugt nach dem Trocknen der vereinigten Lösungen über Natriumsulfat unter vermindertem Druck bei 50–70° das Benzol und den Äther ab.

Das Reaktionsprodukt stellt ein gelbes dickflüssiges Öl dar, das in der Regel noch etwas unverändertes Keton, eventuell auch andere Beimengungen enthält. Vom Keton kann es durch Behandlung mit Semicarbazid befreit werden; auf weitere Reinigungsversuche wurde verzichtet, da das Öl bei höherer Temperatur Wasser abzuspalten beginnt.

0.2053 g Sbst.: 0.2138 g AgCl.

$C_{12}H_{16}O_3Cl_2$ . Ber. Cl 25.5. Gef. Cl 25.8.

*1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-ol-4-essigsäure-4 (I).*

Konzentrierte alkoholische Lösungen von Oxyester (1 Mol.-Gew.) und Ätzkali (4 Mol.-Gew.) gibt man unter Eiskühlung zusammen und läßt darauf die Mischung ungefähr 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Verseifung ist dann in der Regel vollendet. Man gießt nunmehr die Lösung in viel Wasser, schüttelt mehrfach mit Äther durch — der erste Auszug hinterläßt meist beim Eindunsten geringe Mengen des ursprünglichen Ketons, die entweder dem Oxyester noch beigemischt waren, oder aus ihm während der Verseifung durch Hydrolyse entstanden sind — säuert vorsichtig an und nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf. Saugt man nach dem Trocknen den Äther unter gelindem Erwärmen vorsichtig ab, so hinterbleibt eine mit etwas Öl durchtränkte Krystallmasse, die ein Gemisch der gewünschten Oxy-säure und ihres Wasserabspaltungsproduktes darstellt.

Das Mengenverhältnis war bei den einzelnen Versuchen verschieden; mitunter — wenn der Äther bei etwas höherer Temperatur abgetrieben worden war — bestand der Rückstand fast ausschließlich aus dem Methenderivat.

Zur Trennung der beiden Säuren erwärmt man das Gemisch mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Benzol; die Oxy-säure bleibt zurück und kann durch 1—2-maliges Umkrystallisieren aus warmem Benzol völlig gereinigt werden. Weitere Mengen lassen sich durch fraktionierte Krystallisation der zunächst in Lösung gegangenen Anteile gewinnen.

0.1136 g Sbst.: 0.1298 g AgCl.

$C_{10}H_{12}O_3Cl_2$ . Ber. Cl 28.3. Gef. Cl 28.3.

Die Verbindung krystallisiert aus Benzol in weißen, glasglänzenden Nadeln und schmilzt in reinem Zustand bei  $119^{\circ}$ . In den meisten Mitteln ist sie leicht löslich, mäßig in Äther, schwer in Benzol, noch schwerer in Ligroin. Beim Aufbewahren zersetzt sich die Substanz allmählich, denn ein ursprünglich reines Präparat schmolz nach 8 Tagen bei  $114^{\circ}$ ; nach 4 Wochen war es gelblich und weich geworden.

*1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-methen-carbonsäureäthylester-4 (II).*

Der Oxycarbonsäureester spaltet bei längerem Aufbewahren allmählich Wasser ab, doch geht dieser Prozeß sehr langsam vor sich. Ihn durch gelindes Erwärmen zu beschleunigen, empfiehlt sich nicht, da dann die Gefahr einer beginnenden Umlagerung des Semibenzolderivates besteht. Am besten schüttelt man den Oxyester mit dem 5-fachen Volumen 98-proz. Ameisensäure, bis die durch die Wasserabspaltung auftretende Trübung nicht mehr zunimmt, gießt dann in Wasser, nimmt das Öl mit Äther auf, trocknet über Chlorcalcium oder Natriumsulfat und saugt schließlich den Äther im Vakuum bei  $40-50^{\circ}$  ab.

Die so gewonnenen Präparate waren sämtlich dunkel gefärbt, und die Exaltation ihrer molekularen und spezifischen Refraktion war zwar recht hoch, aber doch nicht ganz so hoch, wie man auf Grund der neuerdings festgestellten Gesetzmäßigkeiten<sup>1)</sup> hätte erwarten dürfen. Es war daher anzunehmen, daß diese Proben nicht frei von Nebenprodukten waren, obwohl bei einer Chlorbestimmung ein richtiger Wert gefunden wurde.

0.1151 g Sbst.: 0.1252 g AgCl.

$C_{12}H_{14}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 27.2. Gef. Cl 26.9.

In reinem Zustand erhielt man den Ester aus dem Silbersalz der zugehörigen Säure.

5.1 g Silbersalz wurden in ätherischer Suspension mit 5 g Jodäthyl auf der Maschine geschüttelt, bis die Umsetzung vollständig war. Da das nach dem Abdunsten des ätherischen Filtrates hinterbliebene Öl stark gelb gefärbt war und etwas sauer reagierte, wurde es nochmals in Äther aufgenommen und mit Sodalösung durchgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ jetzt ein neutrales, wesentlich heller gefärbtes Öl, doch war eine Messung der  $H_\gamma$ -Linie nicht möglich.

$d_4^{21.9} = 1.2151^2)$ . —  $n_\alpha = 1.56171$ ,  $n_D = 1.56911$ ,  $n_\beta = 1.58984$  bei  $22.1^\circ$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2Cl_2$ $\bar{x}$ . . . . .	65.00	65.40	1.31 <sup>3)</sup>
Gef. . . . .	69.67	70.42	2.84
EM . . . . .	+ 4.67	+ 5.02	+ 1.53
EΣ . . . . .	+ 1.70	+ 1.92	+ 117 %

Daß die gefundenen EΣ-Werte der Konstitution des Körpers entsprechen, beweist ein Vergleich mit dem Zimtsäure-äthylester und dem kürzlich von Auwers und Peters<sup>4)</sup> untersuchten 1.3-Dimethylcyclohexen-3-methencarbonsäure-äthylester-5.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
 $\cdot CH:CH.C:O$ $O C_2 H_5$ . . . . .	+ 1.95	+ 2.10	+ 92 %
 $\cdot CH.C:O$ $O C_2 H_5$ . . . . .	+ 2.19	+ 2.34	+ 105 %
 $\cdot CH.C:O$ $O C_2 H_5$ . . . . .	+ 1.79	+ 1.92	+ 117 %

<sup>1)</sup> Vergl. Auwers und Eisenlohr, B. 43, 806 [1910]; J. pr. [2] 82, 65 [1910].

<sup>2)</sup> Alle Angaben über Dichten sind auf den luftleeren Raum bezogen.

<sup>3)</sup> Für die optischen Berechnungen sind die neuen, von Eisenlohr (Ph. Ch. 75, 585 [1910]) berechneten Atomrefraktionen benutzt worden.

<sup>4)</sup> B. 43, 3096 [1910].

Versucht man den Ester im Vakuum zu destillieren, so siedet er plötzlich heftig auf und lagert sich in den Ester der isomeren aromatischen Säure um.

Als 10 g Ester in eisgekühlte, konzentrierte Schwefelsäure langsam eingetragen wurden, löste sich das Öl unter starker Gasentwicklung auf. Nach 18 Stdn. goß man die dunkle Flüssigkeit auf Eis, nahm das abgeschiedene Öl mit Äther auf, schüttelte mit Sodalösung durch, trocknete über Chlorcalcium, verdampfte den Äther und destillierte den Rückstand im Vakuum. Unter 13 mm Druck gingen zwischen 160° und 172° ungefähr 2 g Substanz über, die mit Semicarbazidlösung sofort einen dicken, weißen Niederschlag gaben.

Der Körper war ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Essigsäure löslich und konnte aus beiden Mitteln umkrystallisiert werden. Schmp. 191—192°.

Die Analyse ergab, daß das Semicarbazon eines Aldehydotolylessigsäure-äthylesters (VIa oder VIb) vorlag.

0.1874 g Subst.: 28.1 ccm N (23°, 731 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N_3$ . Ber. N 16.0. Gef. N 16.2.

Der Ester ließ sich durch alkoholische Lauge leicht verseifen. Das Semicarbazon der freien Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure konstant bei 234—235°.

0.1257 g Subst.: 20.5 ccm N (24°, 745 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N_3$ . Ber. N 17.9. Gef. N 17.9.

#### *1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2,5-methencarbonsäure-4* (II).

Man kann die Säure durch vorsichtige Verseifung ihres Esters gewinnen. Als beispielsweise eine Probe des Esters mit 50-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stdn. in der Kälte gestanden hatte, trat beim Eingießen in Wasser nur eine leichte Trübung auf, die durch Äther beseitigt wurde, und beim Ansäuern schied sich die Methencarbonsäure in annähernd reinem Zustand aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin schmolz das Präparat richtig bei 107—108°, und denselben Schmelzpunkt zeigte das aus der Mutterlauge durch Petroläther gefällte Produkt. Salzsäure war bei dem Prozeß nur in ganz geringer Menge abgespalten worden.

Weniger glatt verläuft die Darstellung der Säure aus der freien Oxysäure oder deren Ester.

Allerdings kann man aus dem Gemisch von Oxysäure und Methencarbonsäure, das, wie oben bemerkt, bei der Verseifung des Oxyesters regelmäßig entsteht, durch wiederholte fraktionierte Krystallisation der in Benzol leichter löslichen Anteile aus diesem Mittel schließlich reine Säure vom Schmp. 107—108° erhalten. Die Aus-

beute ist jedoch in der Regel gering, da bei dem wiederholten Umkrystallisieren leicht ein Teil der wenig beständigen Säure Kohlendioxyd abspaltet oder sich in das isomere Benzolderivat umlagert. Auch wurde wiederholt das Auftreten von Mischfraktionen aus Oxyssäure und Methencarbonsäure beobachtet, die bei etwa 97° schmolzen und sich durch Umkrystallisieren kaum zerlegen ließen.

Es ist daher zweckmäßiger, das Gemisch der beiden Säuren zunächst mit Ameisensäure zu behandeln, um der beigemengten Oxyssäure Wasser zu entziehen, wenn sich auch dabei ein nicht unbedeutlicher Teil der Säure zersetzt.

Folgender Versuch diene als Beispiel:

45 g Säuregemisch wurden in 3 Portionen mit je 100 g wasserfreier Ameisensäure behandelt. Obwohl die Substanz in kleinen Anteilen unter Eiskühlung in die Säure eingetragen wurde, fand doch eine reichliche Entwicklung von Kohlendioxyd statt. Das entstandene klare Öl goß man in Wasser, schüttelte mit Äther durch und entzog der ätherischen Lösung die Säure durch verdünnte Natronlauge. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb in reichlicher Menge ein indifferentes Öl, das im Vakuum rektifiziert wurde und an seinen physikalischen Eigenschaften als 1-Methyl-4-dichloräthylbenzol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$  (IV) erkannt wurde.

$\text{Sdp.}_{23} = 129.8 - 130.5^\circ$ . —  $d_4^{22.0} = 1.1692$ ; daraus  $d_4^{22.5} = 1.1688$ . —  $n_\alpha = 1.53209$ ,  $n_D = 1.53652$ ,  $n_\beta = 1.54783$ ,  $n_\gamma = 1.55765$  bei  $22.5^\circ$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ , $ \bar{s}$ . . .	49.56	49.89	1.08	1.73
Gef. . . . .	50.11	50.46	1.24	2.00
EM . . . . .	+ 0.55	+ 0.57	+ 0.16	+ 0.27
EΣ . . . . .	+ <b>0.29</b>	+ <b>0.30</b>	+ 15% <sup>1)</sup>	+ 16% <sup>1)</sup>

Frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> hatten für das Chlorid u. a. folgende Werte geliefert:

$\text{Sdp.}_{23} = 129 - 132^\circ$ .  $d_4^{22.5} = 1.1690$ ,  $n_D^{21.6} = 1.5361$ .

Obwohl an der Identität beider Substanzen nicht zu zweifeln war, wurde der Körper auch noch analysiert.

0.1249 g Stbst.: 0.2616 g  $\text{CO}_2$ , 0.0634 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ . Ber. C 57.1, H 5.3.

Gef. » 57.1, » 5.7.

<sup>1)</sup> Auch bei Benutzung der neuen Atomrefraktionen ergeben sich für die meisten Benzolderivate Exaltationen der Moldispersion. Die Gründe dieser Erscheinung, die nicht im Widerspruch mit bekannten Gesetzmäßigkeiten steht, wird Hr. Eisenlohr nach Abschluß seiner Untersuchungen über das optische Verhalten von Benzolderivaten darlegen.

<sup>2)</sup> Auwers und Hessenland, A. 352, 279 [1907].

Aus dem alkalischen Auszuge (s. oben) fällte man die Säure durch Schwefelsäure, nahm den Niederschlag in Äther auf, trocknete den nach dem Abblasen des Äthers hinterbliebenen krystallinischen Rückstand auf Ton und krystallisierte schließlich die Substanz mehrfach aus reichlichen Mengen lauwarmer Ligroins um.

Weiß, warzenförmige Krystalldrüsen. Schmp. 107—108°. In den meisten Mitteln leicht löslich.

0.3217 g Sbst.: 0.6117 g CO<sub>2</sub>, 0.1358 g H<sub>2</sub>O. — 0.1181 g Sbst.: 0.1450 g AgCl. — 0.1385 g Sbst.: 0.1710 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 51.5, H 4.3, N 30.5.

Gef. » 51.9, » 4.7, » 30.4, 30.5.

Die Säure ist verhältnismäßig beständig gegen Laugen, denn als eine Probe mit überschüssiger 10-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad gelinde erwärmt wurde, war nach 1 Stde. erst wenig Chlorwasserstoff abgespalten; nach 3 Stdn. rief dagegen Silbernitrat in der angesäuerten Flüssigkeit einen kräftigen Niederschlag hervor.

*β,β-Dichlor-α-[p-tolyl]-propionsäureäthylester (III).*

Zur Darstellung dieses Körpers braucht man nur den Oxyester auf höhere Temperatur zu erhitzen. Unter knatterndem Geräusch, das von dem abgespaltenen Wasser herrührt, kocht das Öl auf und kann darauf durch Destillation im Vakuum gereinigt werden. Bei einem Versuch, zu dem Methencarbonsäureester verwendet wurde, erhitze man die labile Substanz in einem Ölbad und maß die Temperatur des Bades und des Esters. Als die Badtemperatur ungefähr 100° betrug, begann die Umlagerung des Esters so rasch zu werden, daß das innere Thermometer schneller als das äußere stieg; zwischen 120° und 130° war die Umwandlung sehr lebhaft.

Die Präparate, die aus rohem Oxyester erhalten worden waren, lieferten bei der Chlorbestimmung regelmäßig um etwa 1% zu hohe Werte, da ihnen noch unverändertes Keton beigemischt war. Es wurde daher für die Analyse ein reines Präparat durch Umlagerung reinen Methencarbonsäureesters dargestellt.

0.2546 g Sbst.: 0.2765 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 27.2. Gef. Cl 26.9.

Der Ester siedet unter 15 mm Druck bei 162—164°, unter 20 mm Druck bei 173—175°.

$d_4^{19.4} = 1.2011$ ; daraus  $d_4^{18.7} = 1.2017$ . —  $n_D = 1.51729$ ,  $n_D = 1.52137$ ,  $n_B = 1.53173$ ,  $n_\gamma = 1.54070$  bei 18.7°.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2Cl_2$   $\bar{s}$ . . . . .	65.00	65.40	1.31	2.11
Gef. . . . .	65.74	66.18	1.53	2.49
EM . . . . .	+ 0.74	+ 0.78	+ 0.22	+ 0.38
EΣ . . . . .	+ 0.28	+ 0.30	+ 17%	+ 18% <sup>1)</sup>

*β,β-Dichlor-α-[p-tolyl]-propionsäure (III).*

Bei Versuchen, diese Substanz durch Verseifung ihres Esters mit Laugen zu gewinnen, erhielt man stets Gemische der gewünschten Säure mit β-Chlor-α-[p-tolyl]-acrylsäure oder letztere allein. Man war daher auf die Umlagerung der freien Methencarbon-säure angewiesen.

Erhitzt man diese Verbindung über freier Flamme, so schmilzt sie zunächst zu einer klaren Flüssigkeit zusammen; bei weiterem Erhitzen siedet sie auf; die entweichenden Gase trüben Silbernitratlösung schwach, rufen aber in Barytwasser einen kräftigen Niederschlag hervor. Es wird also bei dieser gewaltsamen Umlagerung viel Kohlendioxyd, aber nur wenig Chlorwasserstoff abgespalten.

Erwärmt man dagegen die Substanz längere Zeit auf dem Wasserbade, so erleidet sie bei der Umlagerung nur geringe Zersetzung, und die entstandene aromatische Säure ist nach 1—2-maligem Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin rein.

Weiß, seidenglänzende Nadeln, die bei 154° sintern und bei 156° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

0.2157 g Sbst.: 0.2642 g AgCl.

$C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 30.5. Gef. Cl 30.3.

Die Säure ist gegen Alkali viel empfindlicher als das isomere Semibenzolderivat, denn schon bei gelindem Erwärmen mit Natron-lauge spaltet sie 1 Mol.-Gew. Salzsäure ab.

*β-Chlor-α-[p-tolyl]-acrylsäure (V).*

Diese Verbindung entsteht aus jeder der im Vorhergehenden be-schriebenen Substanzen, wenn man diese mit wäßrigen oder alkoho-lischen Laugen erwärmt. Man gewinnt sie daher am bequemsten aus dem Oxyester. Das Rohprodukt reinigt man durch Umkrystallisieren aus Ligroin unter Zusatz einiger Tropfen Benzol.

Breite, kurze, glänzende Nadeln. Schmp. 112°. Sehr leicht lös-lich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol, mäßig in Ligroin und warmem Petroläther.

<sup>1)</sup> Vergl. Anmerkung 1 auf S 597.

0.2020 g Subst.: 0.1474 g AgCl.

$C_{10}H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 18.1. Gef. Cl 18.1.

Der Äthylester der Säure, der durch längeres Kochen der Säure mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure dargestellt wurde, siedet unter 15 mm Druck bei 155–156° und stellt ein farbloses Öl dar.

0.2328 g Subst.: 0.1482 g AgCl.

$C_{12}H_{13}O_2Cl$ . Ber. Cl 15.8. Gef. Cl 15.8.

$d_4^{20.9} = 1.1353$ ; daraus  $d_4^{19.7} = 1.1363$ . —  $n_\alpha = 1.53053$ ,  $n_D = 1.53579$ ,  
 $n_\beta = 1.54962$ ,  $n_\gamma = 1.56029$  bei 19.7°.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{13}O_2Cl \frac{1}{4}$	59.66	60.07	1.32	2.12
Gef. . . . .	61.11	61.61	1.82	2.83
EM . . . . .	+ 1.45	+ 1.54	+ 0.50	+ 0.71
E $\mathcal{Z}$ . . . . .	+ <b>0.65</b>	+ <b>0.69</b>	+ <b>38%</b>	+ <b>34%</b>

Die gefundenen Exaltationen stimmen gut zu den entsprechenden Werten, die man bei ähnlichen Styrolderivaten gefunden hat, wie bei anderer Gelegenheit näher ausgeführt werden soll.

Zur Oxydation wurde der Ester in wäßrigem Aceton unter Eiskühlung und Durchleiten von Kohlendioxyd mit der berechneten Menge fein gepulverten Kaliumpermanganats — auf 3 g Ester 4.2 g Salz — versetzt.

Das in üblicher Weise isolierte Oxydationsprodukt, ein chlorfreies Öl, siedete unter 18 mm Druck bei 154–156°. Bouveault<sup>1)</sup> gibt den Siedepunkt des *p*-Tolyl-glyoxylsäureäthylesters zu 148–149° unter 10 mm Druck an.

Als das Produkt mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin verrieben wurde, erstarrte das Gemisch zu einem Brei weißer Krystalle, die nach dem Trocknen aus Ligroin + Petroläther umkrystallisiert wurden und dann konstant bei 94° schmolzen. Dieses Phenylhydrazon ist wenig beständig, denn es färbte sich über Nacht gelblich und war nach 3 Tagen zerflossen.

Durch gelindes Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge wurde der Ester verseift. Beim Ansäuern schied sich das Phenylhydrazon der *p*-Tolyl-glyoxylsäure in feinen, gelben Nadeln aus. Die Farbe blieb bestehen, als der Körper aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol umkrystallisiert wurde, verschwand aber fast völlig, als die Substanz am Lichte liegen blieb.

Die Verbindung ist bereits von Buchka und Irish<sup>2)</sup> dargestellt worden, die den Schmelzpunkt bei 144° fanden. Die aus den verschiedenen Proben des Oxydationsproduktes gewonnenen Präparate schmolzen zum Teil bei 142°, zum Teil bei 145–146°.

<sup>1)</sup> Bl. [3] 17, 367 [1897].

<sup>2)</sup> B. 20, 1764 [1887].

Zum Vergleich wurde schließlich *p*-Tolyl-glyoxyläthylester nach Bouveault (a. a. O.) dargestellt und in sein Phenylhydrazon verwandelt. Das Präparat schmolz bei 94°, das Verseifungsprodukt bei 142°; auch zeigten Mischungen der zusammengehörigen Proben keine Schmelzpunktserniedrigungen.

Greifswald, Chemisches Institut.

### 81. Carl Bülow: Über die besonderen Reaktionen der Diazoverbindung der [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure.

(Experimentell mitbearbeitet von K. Haas.)

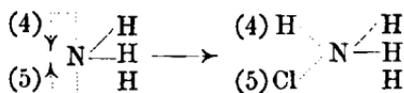
[Bericht aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. Februar 1911.)

Eine Reihe von nicht publizierten Beobachtungen hatten mich im Jahre 1898 veranlaßt, den Satz aufzustellen<sup>1)</sup>, daß sich ganz allgemein die verwässerten Diazoverbindungen der [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-Kombinationen durch Zusatz genügender Mengen sodaalkalischer oder acetathaltiger Lösungen intensiv blau färben. Diese »Regel« wurde in den »Berichten« zum erstenmal bestätigt durch die Untersuchung Bülows<sup>2)</sup> über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und später wiederholt durch Bülow und Busse<sup>3)</sup>.

Neuerdings haben wir nun nach dem im experimentellen Teil angegebenen Verfahren das ziegelrote, krystallinische, salzsaure Salz der Diazoverbindung der amphoteren [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure dargestellt.

So wie beim Übergang des dreiwertigen Ammoniak-Stickstoffatoms durch die Einwirkung von Säuren seine vierte und fünfte Valenz, welche ich die Kryptovalenzen des Stickstoffs nennen will<sup>4)</sup>, dem Schema



<sup>1)</sup> C. Bülow, Chem. Technologie der Azofarbstoffe, Band II, S. 397. Leipzig 1898.

<sup>2)</sup> C. Bülow, B. 33, 197 [1900].

<sup>3)</sup> Bülow und Busse, B. 39, 2464, 3866 [1906].

<sup>4)</sup> Bülow und v. Sicherer, B. 34, 3920 [1901].