

Doch glauben wir, daß auch ohne dies in den Metallnitroverbindungen nunmehr ein Material vorliegt, das hinreichend vorbereitet ist, um mit einiger Berechtigung bei Untersuchungen verwertet zu werden, die darauf abzielen, eine Beziehung bestimmter chemischer Tatsachen zu Erscheinungen herzustellen, in denen sich nach den neueren Theorien über die Konstitution der Materie der Aufbau einer Verbindung besonders offenbart.

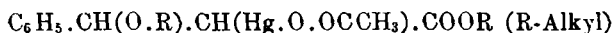
Bern, Anorganisches Laboratorium.

**187. Walther Schrauth, Walter Schoeller  
und Richard Struensee: Über Ätherverbindungen der  
β-Phenyl-hydracrylsäure (β-Phenyl-β-oxypropionsäure).**

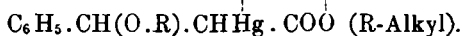
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Mai 1911.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 1048 ff.) haben wir eine Reihe von Quecksilberverbindungen beschrieben, die durch Behandlung von Zimtsäureestern mit Quecksilberacetat in alkoholischen Lösungsmitteln gewonnen werden und als Ester von α-Acetatquecksilber-β-phenyl-alkyläther-hydracrylsäuren (β-Phenyl-β-alkoxy-α-acetatquecksilber-propionsäuren) bezeichnet werden können. Die neuen Verbindungen, denen die allgemeine Formel



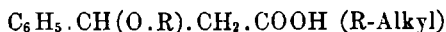
zukommt, sind leicht verseifbar, und man erhält nach dem Ansäuern der alkalischen Lösungen mit Schwefelsäure die inneren Anhydride der entsprechenden α-Oxyquecksilber-β-phenyl-alkyläther-hydracrylsäuren (β-Phenyl-β-alkoxy-α-oxyquecksilber-propionsäuren) der allgemeinen Formel



Es lag nun der Gedanke nahe, in diesen Verbindungen den Quecksilberrest durch Wasserstoff zu ersetzen, um so die quecksilberfreien β-Phenyl-alkyläther-hydracrylsäuren (β-Phenyl-β-alkoxypropionsäuren) bzw. ihre Ester zu erhalten, die bisher, soweit uns bekannt ist, in der Literatur nicht beschrieben worden sind.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß durch die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren mit dem Quecksilber auch die Alkoxygruppen vollständig oder doch wenigstens teilweise abgespalten wurden, und daß ferner bei der Behandlung der Acetatquecksilber-esterverbindungen in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff unter dem

Einfluß der freiwerdenden Essigsäure ebenfalls lediglich Zimtsäureester erhalten werden konnten, wurden die oben genannten Quecksilberverbindungen nach einer zuerst von E. Biilmann<sup>1)</sup> bei der Überführung der  $\alpha$ -Oxyquecksilber- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäure in  $\beta$ -Phenyl-hydracrylsäure verwandten Methode in alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und zwar wurden die Esterderivate in ammoniakalisch-alkoholischer, die Carbonsäuren selbst aber in Form ihrer alkalisch reagierenden Natriumsalze in wäßriger Lösung dieser Behandlung unterworfen. In der Tat gelang es, das Quecksilber durch Wasserstoff zu ersetzen, ohne gleichzeitig die Alkoxygruppen anzugreifen, und zwar haben wir auf diese Weise in meist guter Ausbeute fünf verschiedene  $\beta$ -Phenyl-alkyläther-hydracrylsäuren ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -alkoxy-propionsäuren) der Allgemeinformel



und zwei ihrer Ester dargestellt und einer genaueren Untersuchung unterworfen. Inwieweit sich das benutzte Verfahren für die Anlagerung von Alkoholen an die doppelte Bindung ungesättigter Verbindungen überhaupt verwenden läßt, können wir bisher nicht sagen, doch sind weitere Versuche in der Fettreihe einerseits und in der Terpenreihe andererseits in Angriff genommen.

#### Experimenteller Teil.

Methylester der  $\beta$ -Phenyl-methyläther-hydracrylsäure  
( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methoxy-propionsäure),  
 $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ .

9 g des Methylesters der  $\alpha$ -Acetatquecksilber- $\beta$ -phenyl methyläther-hydracrylsäure wurden in etwa 80 ccm Äthylalkohol unter Erwärmen gelöst. In die noch warme Lösung wurde alsdann einige Minuten in mäßig starkem Strom Ammoniak und hierauf Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das ausgefällte Quecksilbersulfid wurde abfiltriert und die klare Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein schwach gelb gefärbtes Öl von namentlich in der Wärme unangenehm stechendem Geruch zurückblieb. Dasselbe wurde mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei der größte Teil konstant bei 248° (korr. 253°) übergang. Die Ausbeute betrug 3.0 g (77.6 % der Theorie).

0.0930 g Sbst.: 0.2309 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (194.1). Ber. C 68.00, H 7.27.

Gef. » 67.71, » 7.35.

<sup>1)</sup> B. 43, 577 [1910].

Der Ester läßt sich mit Alkalien leicht zu einer klaren Lösung verseifen, aus der sich nach der Neutralisation mit *n*-Schwefelsäure ein weißer, krystallinischer Körper abscheidet, der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 98° besitzt und mit der weiter unten beschriebenen  $\beta$ -Phenyl-methyläther-hydracrylsäure identisch ist.

Methylester der  $\beta$ -Phenyl-äthyläther-hydracrylsäure  
( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -äthoxy-propionsäure),  
 $C_6H_5 \cdot CH(O C_2 H_5) \cdot CH_2 \cdot COO CH_3$ .

6 g des Methylesters der  $\alpha$ -Acetatquecksilber- $\beta$ -phenyl-äthyläther-hydracrylsäure wurden in etwa 60 ccm Äthylalkohol gelöst und die Lösung in der oben angegebenen Weise weiter behandelt. Das schließlich isolierte Öl destillierte unter gewöhnlichem Druck bei 251° (korr. 256°) als fast farblose Flüssigkeit von ebenfalls unangenehmem Geruch. Die Ausbeute betrug 2 g (74.6 % der Theorie).

0.1042 g Sbst.: 0.2632 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (208.12). Ber. C 69.19, H 7.75.

Gef. » 68.89, » 7.75.

Durch Verseifung konnte die unten beschriebene  $\beta$ -Phenyl-äthyläther-hydracrylsäure vom Schmp. 75° erhalten werden.

$\beta$ -Phenyl-methyläther-hydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methoxy-propionsäure),  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Zur Darstellung der auch durch Verseifung des oben beschriebenen Esters erhältlichen  $\beta$ -Phenyl-methyläther-hydracrylsäure wurden 2 g des Anhydrids der  $\alpha$ -Oxyquecksilber- $\beta$ -phenyl-methyläther-hydracrylsäure nach dem Befeuchten mit wenig Alkohol in 8 ccm *n*-Natronlauge gelöst. Die erhaltene Lösung wurde sodann mit 50 ccm Wasser verdünnt und zwecks vollständiger Fällung des durch Einleiten von Schwefelwasserstoff z. T. kolloidal abgeschiedenen Quecksilbersulfids mit 5 g Ammoniumsulfat versetzt. Das Filtrat des Sulfids wurde sodann mit 10 ccm *n*-Schwefelsäure angesäuert und durch einstündiges Durchleiten von Luft vom Schwefelwasserstoff befreit. Alsdann wurde die Lösung, aus der sich bereits ein weißer, krystallinischer Körper auszuschcheiden begann, dreimal mit je 30 ccm Äther ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbliebene Produkt wurde zur Reinigung aus 8 ccm heißem Ligroin umkrystallisiert und so in dicken, durchsichtigen, farblosen Blättchen erhalten. Die Ausbeute betrug 0.8 g (84.2 % der Theorie). Zur Analyse war im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1203 g Sbst.: 0.2935 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (180.09). Ber. C 66.63, H 6.71.

Gef. » 66.54, » 6.70.

Der Körper, welcher im Capillarrohr scharf bei  $98^{\circ}$  schmilzt, ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Methyl- und Äthylalkohol. In der Wärme löst er sich in Äther, Petroläther, Ligroin und Wasser und besitzt einen ihm eigentümlichen, nicht näher zu definierenden Geruch.

$\beta$ -Phenyl-äthyläther-hydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -äthoxypropionsäure),  $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Zur Darstellung dieser Säure wurden 2 g des Anhydrids der  $\alpha$ -Oxyquecksilber- $\beta$ -phenyl-äthyläther-hydracrylsäure in der oben beschriebenen Weise behandelt. Das Filtrat des durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Quecksilbersulfids wurde mit  $n$ -Schwefelsäure schwach angesäuert, durch Einleiten von Luft vom Schwefelwasserstoff befreit und wiederholt mit je 30 ccm Äther ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein farbloses, klares Öl, das nach kurzer Zeit zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrte. Zur Reinigung wurde aus 5 ccm heißem Ligroin umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Rohausbeute betrug 0.80 g (96.4 % der Theorie).

0.1196 g Sbst.: 0.2971 g  $CO_2$ , 0.0775 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O_3$  (194.1). Ber. C 68.00, H 7.27.

Gef.  $\gg$  67.75,  $\gg$  7.25.

Die in weißen Blättchen krystallisierende Verbindung schmilzt im Capillarrohr scharf bei  $75^{\circ}$  und löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Wasser ist sie erst in der Wärme löslich. Schon bei kurzem Aufkochen mit Salzsäure verwandelt sie sich durch Abspaltung von Alkohol, welcher durch die Jodoform-Reaktion leicht nachweisbar ist, in gewöhnliche Zimtsäure, welche nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin durch ihren Schmelzpunkt identifiziert werden konnte.

$\beta$ -Phenyl-propyläther-hydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -propyloxypropionsäure),  $C_6H_5 \cdot CH(OC_3H_7) \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

2 g des Anhydrids der  $\alpha$ -Oxyquecksilber- $\beta$ -phenyl-propyläther-hydracrylsäure wurden wie oben beschrieben behandelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ebenfalls ein Öl, das erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Das Produkt wurde aus etwa 60 ccm heißem Wasser umkrystallisiert und so in rein weißen Blättchen vom Schmp.  $59^{\circ}$  erhalten, die wie die vorher beschriebenen Homologen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Zur Analyse war ebenso wie bei den folgenden Versuchen wieder im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.0948 g Sbst.: 0.2402 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (208.12). Ber. C 69.19, H 7.75.

Gef. » 69.10, » 7.79.

$\beta$ -Phenyl-isopropyläther-hydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -isopropoxy-propionsäure), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(O C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).CH<sub>2</sub>.COOH.

Diese Säure wurde analog dem bei der vorbeschriebenen Normalverbindung benutzten Verfahren aus der entsprechenden  $\alpha$ -Oxyquecksilber-isoverbindung als krystallinische Masse erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Ligroin weiße, fächerförmig verwachsene Blättchen vom Schmp. 73° bildete. In ihren Eigenschaften unterscheidet sich die Verbindung nicht von ihren vorbeschriebenen Homologen. Die Ausbeute betrug 53 % der Theorie (0.53 g aus 2.0 g der entsprechenden Quecksilberverbindung).

0.1304 g Sbst.: 0.3301 g CO<sub>2</sub>, 0.0899 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (208.12). Ber. C 69.19, H 7.75.

Gef. » 69.04, » 7.72.

$\beta$ -Phenyl-isobutyläther-hydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -isobutyloxy-propionsäure), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(O C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).CH<sub>2</sub>.COOH.

Diese Verbindung wurde nach dem vorbeschriebenen Verfahren aus dem Anhydrid der  $\alpha$ -Oxyquecksilber- $\beta$ -phenyl-isobutyläther-hydracrylsäure erhalten. Sie bildet, aus wenig Ligroin umkrystallisiert, ebenfalls weiße Blättchen, die bei 67.5° schmelzen. Die Ausbeute betrug 92 % der Theorie (0.58 g aus 1.2 g der entsprechenden Quecksilberverbindung).

0.1211 g Sbst.: 0.3110 g CO<sub>2</sub>, 0.0893 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (222.14). Ber. C 70.22, H 8.17.

Gef. » 70.04, » 8.25.

### 188. R. Weißgerber: Untersuchungen in der Inden-Reihe.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Ges. für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 18. Mai 1911.)

Die Auffindung des Indennatriums<sup>1)</sup> und die dadurch bedingte leichte Zugänglichkeit des Indens, welches sich bekanntlich in erheblichen Mengen im sogenannten Schwerbenzol findet, gab zu einer erneuten Bearbeitung des Indens und seiner Derivate Veranlassung.

<sup>1)</sup> R. Weißgerber, B. 42, 569 [1909].