

geringe Mengen *o*-Nitroso-phenol-Zink, welches ebenfalls rot gefärbt ist. An Stelle von Eisessig kann man auch andere organische Säuren, so z. B. Ameisensäure oder Milchsäure, verwenden.

Während *o*-Nitro-phenol unter gewöhnlichen Umständen glatt zu *o*-Amino-phenol reduziert wird, gelingt es hier, durch Maskierung der Phenol-Gruppe mit organischen Säuren ($-\text{OH} \dots \text{HX}$) und Entziehung des vorübergehend gebildeten *o*-Nitroso-phenols mit Petroläther, diese labile Zwischenstufe zu fassen. Die direkte Reduktion von organischen Nitroverbindungen zu faßbaren Nitrosoverbindungen ($\text{R}.\text{NO}_2 \rightarrow \text{R}.\text{NO}$) ist eine äußerst seltene Erscheinung, da die Reduktion fast immer zur Hydroxylamin-Stufe fortschreitet.

112. Alfred Schaarschmidt, E. Georgeacopol und Johann Herzenberg: Die Isovaleriansäure und ihr abweichendes Verhalten bei der Perkinschen Synthese.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

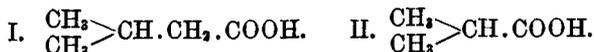
(Eingegangen am 26. März 1918.)

Bekanntlich reagiert bei der Perkinschen Synthese der Aldehyd mit der CH_2 -Gruppe des Säurerestes, die der Carboxylgruppe benachbart ist, unter Austritt von Wasser und Entstehung einer ungesättigten Carbonsäure. Ist an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom nur noch ein Wasserstoffatom vorhanden, so bleibt entweder die Reaktion bei der Bildung des Zwischenproduktes, d. h. der entsprechenden α -Oxy-carbonsäure, stehen, oder es tritt Abspaltung von Wasser ein als Folge der Abspaltung von Kohlensäure, unter Bildung entsprechender Kohlenwasserstoffe. Die Leichtigkeit, mit der in solchen Fällen die Abspaltung von Kohlensäure stattfindet und damit die Bildung der Doppelbindung, scheint von Fall zu Fall je nach dem angewanten Aldehyd verschieden zu sein. So hat beispielsweise Baeyer¹⁾ bei der Umsetzung von Furfurol mit Isobuttersäure schon bei 70° Abspaltung von Kohlensäure beobachtet, während Fittig²⁾ bei der gleichen Kondensation mit Benzaldehyd bei 100° die entsprechende Oxysäure, d. h. Oxy-pivalinsäure, als Hauptprodukt erhielt.

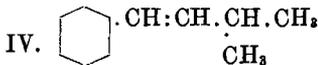
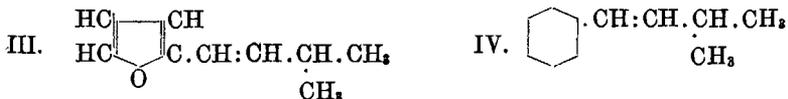
¹⁾ Baeyer, B. 10, 1364 [1877].

²⁾ Fittig, A. 227, 61* [1885].

Bei der Kondensation der Isovaleriansäure nach Perkin mußte man erwarten, daß in normaler Weise die ungesättigte Säure sich bilden müßte, da die Isovaleriansäure oder Isopropyl-essigsäure (I)



in Nachbarschaft zum Carboxyl eine Methylengruppe enthält, im Gegensatz zur Isobuttersäure oder Dimethyl-essigsäure (II). Wir haben nun gefunden, daß die Isovaleriansäure ein ganz abweichendes Verhalten bei der Perkinschen Synthese zeigt, da unter den üblichen Bedingungen nicht Bildung der betreffenden ungesättigten Säure eintritt, sondern ausschließlich unter Kohlensäure-Abspaltung ungesättigter Kohlenwasserstoff gebildet wird. Diese unerwartete Abspaltung von Kohlensäure geht, wie wir weiterhin beobachten konnten, mit auffallender Leichtigkeit und schon bei sehr niedriger Temperatur, ca. 70—80°, vor sich. Auf diese Weise erhielten wir sehr leicht aus Furfuro das Furfur-isoamylen (III), aus Benzaldehyd das Phenyl-isoamylen (IV), wäh-



rend die normalerweise zu erwartende ungesättigte Säure nur in ganz geringem Maße entstand, wobei immer noch die Möglichkeit vorhanden ist, daß die Entstehung dieser kleinen Menge ungesättigter Säure auf geringe Mengen von normaler Valeriansäure zurückgeführt werden muß, die unserer Isosäure beigemischt sein kann¹⁾.

Die Bildung des Kohlenwasserstoffes aus dem Benzaldehyd tritt noch leichter und bereits bei noch niedrigerer Temperatur ein, als die Abspaltung von Kohlensäure und Wasser bei der Kondensation der Isobuttersäure, bei der dieser Vorgang eher zu erwarten gewesen wäre. Wie bereits oben erwähnt, liefert die Isobuttersäure unter diesen Umständen immer noch Oxy-pivalinsäure.

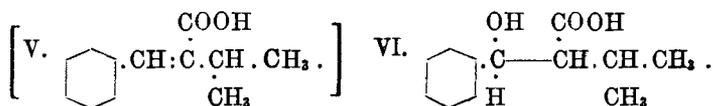
Es ist nun bekannt, daß die nach Perkin erhaltenen ungesättigten Säuren bei genügend hohen Temperaturen, etwa 200°, Kohlensäure abspalten und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe liefern. Derartige Versuche zur direkten Darstellung der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Perkinschen Synthese durch Anwendung genügend hoher Temperaturen sind von Ch. Moureu und A. Chauvet²⁾ ausgeführt worden. Beispielsweise erhielten sie

¹⁾ Wir haben Isopropyl-essigsäure verwandt, die von Schuchardt (Görlitz) bezogen wurde.

²⁾ C. r. 124, 404 [1897].

aus Anisaldehyd und Propionsäure bezw. normaler Buttersäure bezw. Isovaleriansäure bei 200° unter Kohlensäure-Abspaltung die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Ansicht von Moureu und Chauvet, daß die Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe eine Folge der Zersetzung intermediär gebildeter ungesättigter Säure ist, kann nun nach unseren Befunden nur bei den aus Propionsäure und Buttersäure entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen zutreffen. Die Abspaltung der Kohlensäure ist hier demnach einzig und allein eine Folge der hohen Temperatur, und beide Versuche stellen nur eine Kombination von Perkin-scher Synthese und Abspaltung von Kohlensäure dar. Im Falle der Isovaleriansäure jedoch ist diese Annahme unzutreffend, wie unsere Versuche, die wir mit Benzaldehyd und Furfurol anstellten, bewiesen haben.

Wir beobachteten, wie erwähnt, schon bei ca. 70—80° Entwicklung von Kohlensäure. Bei einem bei 100° angesetzten Versuch erhielten wir aus 15 g Benzaldehyd und 50 g Isovaleriansäure-anhydrid und 45 g isoveleriansaurem Natrium ca. 10 g ungesättigten Kohlenwasserstoff der Formel IV und nur ca. 1 g der noch unbekanntten Säure V.



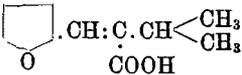
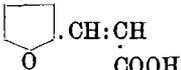
Die Ursachen dieses Verhaltens der Isovaleriansäure können daher nicht auf Temperatureinflüsse zurückgeführt werden, sondern es sind unseres Erachtens sterische Gründe maßgebend. Die Reaktion dürfte so verlaufen, daß das zuerst gebildete Zwischenprodukt die α -Oxy-carbonsäure der Formel VI, in Folge der Nachbarschaft der Isopropylgruppe leicht Kohlensäure abspaltet und erst darauf unter Wasserabspaltung die Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes eintritt. Diese Annahme dürfte noch dadurch eine Stütze finden, daß das Isovaleriansäure-anhydrid bekanntlich sehr schwer verseifbar ist, also auch wenig Neigung zur Wasseraufnahme besitzt. Als Beweis dafür, daß die Kohlensäure-Abspaltung vor der Bildung der ungesättigten Säure stattfindet, kann vielleicht auch die Beobachtung angesehen werden, daß wir kleine Mengen der ungesättigten Säure auch bei einer Temperatur von 150° erhalten haben, ferner der Umstand, daß die ungesättigte Säure in freiem Zustande bei 100° noch keine Kohlensäure abspaltet, während bei dieser Temperatur der entsprechende Versuch fast nur Kohlenwasserstoff liefert.

Wir haben folgende Versuche angestellt:

1. Mit Benzaldehyd.

	Aldehyd	Anhydrid	Na-Salz	Zeit	Temp.	Ergebnis
1	Benzaldehyd 15 g	Isovaleriansäure-anhydrid 50 g	Na-Isovalerianat 45 g	30 Stdn.	100°	9.3 g <i>symm.</i> Isopropylphenyl-äthylen (Phenylisoamylen) (Sdp. 195–200°) 1.9 g α -Isopropylzimtsäure (Schmp. 117°)
2	Benzaldehyd 50 g	Isovaleriansäure-anhydrid 175 g	Na-Isovalerianat 150 g	6 Stdn.	150°	46 g <i>symm.</i> Isopropylphenyl-äthylen (Phenylisoamylen) (Sdp. 196–205°)
3	Benzaldehyd 15 g	Essigsäure-anhydrid 55 g	Na-Isovalerianat 45 g	30 Stdn.	100°	0.6 g <i>symm.</i> Isopropylphenyl-äthylen (Sdp. 198–208°), keine Säure
4	Benzaldehyd 15 g	Isovaleriansäure-anhydrid 55 g	Na-Acetat 45 g	10 Stdn.	150°	3.2 g <i>symm.</i> Isopropylphenyl-äthylen (Sdp. 195–200°) Säure: 11 g Zimtsäure

2. Mit Furfurol.

5	Furfurol 50 g	Isovaleriansäure-anhydrid 150 g	Na-Isovalerianat 175 g	5 Stdn.	150°	K.-W.: 32 g Furylisoamylen. Sdp. 165–167° bei gew. Druck, bei 13 mm: 64–66°. Säure: 0.5 g farblose Blättchen.  Schmp. 114°.
6	Furfurol 25 g	Essigsäure-anhydrid 250 g	Na-Isovalerianat 75 g	7 Stdn.	150°	Kein K.-W. Säure: 6 g Furfuracrylsäure  Schmp. 140°.

3. Mit *o*- und *p*-substituierten Benzaldehyden.

7	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd 15 g	Isovaleriansäure-anhydrid 55 g	Na-Isovalerianat 45 g	10 Stdn.	150°	größtenteils Verharzung des angewandten Nitroaldehydes, da zu hohe Versuchstemperatur. K.-W. (geringfügige Tröpfchen).
8	<i>o</i> -Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) 50 g	Isovaleriansäure-anhydrid 90 g	Na-Isovalerianat 65 g	20 Stdn.	150°	2.3 g gelbes Öl. Sdp. 215–260°, davon durch fraktion. Dest. getrennt: 0.9 g, Sdp. 215–230°, 0.8 g, » 230–260°. Säure: Spuren (konnte nicht isoliert werden).
9	<i>p</i> -Methoxybenzaldehyd (Anisaldehyd) 50 g	Isovaleriansäure-anhydrid 175 g	Na-Isovalerianat 150 g	8 Stdn.	150°	22 g <i>p</i> -Isopentenyl-anisol (Sdp. 240–247°). Säure: 3.1 g α -Isopropyl- <i>p</i> -methoxyzimtsäure. Schmp. 117–123°.

	Aldehyd	Anhydrid	Na-Salz	Zeit	Temp.	Ergebnis
4. Mit einem fett-aromatischem Aldehyd.						
10	Zimt- aldehyd 15 g	Isovalerian- säure- anhydrid 50 g	Na-Iso- valerianat 45 g	10 Std.	150°	K.-W.: 4.2 g gelben Öles: 2.2 g, Sdp. 243—250°, 2 „ „ 250—257°. Säure: 1.5 g farblose Nadelchen (Schmp. 145—147°).
5. Mit einem aliphatischem Aldehyd.						
11	Isobutyraldehyd 30 g	Isovalerian- säure- anhydrid 78 g	Na-Iso- valerianat 53 g	36 Std.	150— 160°	Kein K.-W. Keine Säure. Es ist einzig Polymerisation des Aldehydes zu Poly-Isobutyraldehyd erfolgt.

Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe zeigten im Anfang stets zu niedrige Kohlenstoffwerte, was offenbar auf die Gegenwart von Aldehyd zurückzuführen ist. Erst nach stundenlangem Stehenlassen der ätherischen Lösungen mit Bisulfitlösungen erhielten wir zufriedenstellende Resultate.

Das Phenyl-isoamylen ist ferner noch charakterisiert worden durch Überführung in das Bromderivat, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$, vom Schmp. 128—129°, welches schon von Schramm¹⁾ erhalten worden war.

Es war interessant zu untersuchen, in welcher Richtung in diesem anomalen Falle sich der Einfluß des Anhydrids bzw. des Natriumsalzes bemerkbar macht, da Michael²⁾ bei den Versuchen mit normal wirkenden niederen und höheren Homologen der Isovaleriansäure einen entschiedenen Einfluß der Komponenten auf das Endprodukt feststellen konnte. Und zwar deuten die Michaelschen Versuche darauf hin, daß dem Anhydrid die entscheidende Rolle zukommt, und daß das Natriumsalz nur insofern eine Bedeutung besitzt, als es eine Umsetzung mit dem Anhydrid eingehen kann. Michael konnte zeigen, daß zwischen Essigsäure-anhydrid und den Natriumsalzen der entsprechenden niederen (Buttersäure) und höheren (Capronsäure) Homologen bereits bei 100° innerhalb 1—2 Std. die quantitative Umsetzung zu essigsäurem Natrium und den entsprechenden Anhydriden eintritt, während bei 180° das Umgekehrte vor sich geht, also Essigsäure-anhydrid und die betreffenden Natriumsalze der homologen Fettsäuren beständig sind³⁾. Wir haben daher neben den oben genannten

¹⁾ Schramm, A. 218, 393 [1900]. ²⁾ Michael, B. 34, 927 [1901].

³⁾ Es sei an dieser Stelle auf zwei sicher störende Druckfehler in der Arbeit von Michael, B. 34, 918 [1901] hingewiesen. Es muß heißen auf Seite 928, Zeile 17: 0.7 g Zimtsäure anstatt 7 g, und auf Seite 929, Zeile 8: 0.6 g Zimtsäure anstatt 6 g.

Versuchen Nr. 1, 2 und 5, bei denen sowohl Isovaleriansäure-anhydrid, als auch isovaleriansaures Natrium angewandt wurde, an Stelle der einen dieser Komponenten Essigsäure-anhydrid, bezw. essigsames Natrium angewandt. Dabei erhielten wir bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Isovaleriansäure-anhydrid und essigsamem Natrium eine unseren vorstehenden Versuchen entsprechende Menge Kohlenwasserstoff und eine beträchtliche Menge von Zimtsäure. Da bei 150° ein Gleichgewichtszustand zwischen den möglichen 4 Komponenten eintritt, so ist unser bei dieser Temperatur erhaltenes Resultat verständlich und nach den Michaelschen Versuchen zu erwarten. Das Ergebnis eines weiteren Versuches (Nr. 4), der bei 100° und mit Essigsäure-anhydrid und isovaleriansaurem Natrium ausgeführt wurde, war jedoch insofern überraschend, als auch nach 30-stündiger Reaktionsdauer eine Kondensation nur in sehr geringem Maße eintrat, während man nach Michael und nach unseren ersten Versuchen mit Isovaleriansäure-anhydrid und isovaleriansaurem Natrium ebenso wie dort eine Bildung größerer Mengen von Kohlenwasserstoff erwarten konnte.

Es hat sich ferner gezeigt, daß nicht nur die Natur der angewandten Säurereste, sondern auch die Konstitution des Aldehyds Einfluß auf den Verlauf der Reaktion hat. Es war bereits bekannt, daß Fettaldehyde nur dann nach Perkin kondensieren, wenn die in Reaktion tretende Methylengruppe von zwei Carbonylgruppen beeinflußt ist. Fittig hatte dem widersprochen, indem er zeigte, daß Önanthol mit Essigsäure reagierte. Unser Versuch mit Isobutyraldehyd und Isovaleriansäure-anhydrid ergab jedoch in Übereinstimmung mit den älteren Angaben ein völlig negatives Resultat.

Bei den aromatischen Aldehyden zeigte sich, daß Substitution im Kern in *ortho*-Stellung zur Aldehydgruppe, beispielsweise bei Salicylaldehyd und Nitro-benzolaldehyd, anscheinend die Kondensation sehr stark behindert, während Substituenten in *para*-Stellung keinen Einfluß zu haben scheinen. Zimtaldehyd nimmt in bezug auf Reaktionsfähigkeit eine Mittelstellung ein zwischen aliphatischen und aromatischen Aldehyden, indem er schwieriger als letztere reagiert.

Versuchs-Teil.

1. Benzaldehyd, Isovaleriansäure-anhydrid und isovaleriansaures Natrium.

15 g Benzaldehyd, 50 g Isovaleriansäure-anhydrid und 45 g isovaleriansaures Natrium, frisch geschmolzen und fein gepulvert, wurden unter Rückflußkühlung im Ölbad während 30 Stdn. auf 100—105° (Ölbad-Temperatur) erhitzt. Am ersten Tage entwickelte sich ziem-

lich reichlich Kohlensäure, später ließ die Entwicklung nach, um schließlich ganz aufzuhören. Beim Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer hellgelben Masse. Dieselbe wurde in ca. 400 ccm Wasser gelöst, 70 ccm konzentrierte Kalilauge (33-proz.) hinzugefügt und Wasserdampf durchgeleitet. Es geht gleich anfangs in reichlicher Menge ein fast farbloses, schwach hellgelbes Öl über. Während 1 Stde. wurden ca. 400 ccm Flüssigkeit übergetrieben.

a) Abscheidung des Kohlenwasserstoffes.

Aus dem mit Wasserdampf übergetriebenen Destillat wurde das fast farblose Öl im Scheidetrichter mechanisch vom Wasser getrennt, sodann mit konzentrierter Natriumbisulfit-Lösung kräftig durchgeschüttelt, mit Äther aufgenommen, neuerdings mit Bisulfit-Lösung durchgeschüttelt und damit über Nacht stehen gelassen. Die Trennung der beiden Schichten erfolgte sofort, wobei der Kohlenwasserstoff bzw. seine ätherische Lösung völlig klar blieben. Die abgehobene ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers die verbliebene hellgelbe Flüssigkeit der fraktionierten Destillation unterworfen.

Die Hauptmenge geht zwischen 195—200° über. Ausbeute 9.3 g eines farblosen Öles. Dasselbe muß der Reaktion zufolge die Formel IV haben und ist also α -Isopropyl- β -phenyl-äthylen. Es ist bereits bekannt¹⁾ und hat in reinem Zustande den Sdp. 201—202°, was mit den obigen Angaben übereinstimmt.

b) Abscheidung der Säure.

Der fast klare Rückstand im Kolben wurde nach dem Erkalten filtriert und das hellgelbe Filtrat so lange mit Salzsäure versetzt, als gerade noch neutrale Reaktion vorhanden war; hierbei schieden sich beim langsamen Erkalten farblose Kryställchen aus. Es ist von Wichtigkeit, nicht weiter als bis zur gerade noch neutralen Reaktion anzusäuern, da sonst auch die in großem Überschuß vorhandene stärkere Isovaleriansäure als gelbbraunes Öl ausfällt.

Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde die Säure abgenutscht und im Vakuum-Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Es wurden 1.9 g farbloser, glänzender Nadelchen vom Schmp. 107—112° erhalten.

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert; nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält

¹⁾ A. 218, 393 [1883].

man sie in reinem Zustande in Form farbloser Blättchen oder Nadelchen vom Schmp. 118.5°.

Der Reaktion zufolge könnte die Säure α -Isopropyl-zimtsäure sein von der Formel $C_6H_5.CH:C(COOH).CH(CH_3)_2$ oder die entsprechende gesättigte β -Oxysäure, $C_6H_5.CH(OH).CH(COOH).CH(CH_3)_2$, die als primär entstehend bei allen Perkinschen Synthesen angenommen wird. Die Entscheidung zwischen den beiden Formeln hat das Analysenresultat zu bringen. In der Literatur ist die ungesättigte Säure nicht bekannt. Dem Schmelzpunkt zufolge lag die Gefahr nahe, daß die gebildete Säure (durch Oxydation aus dem Aldehyd entstandene) Benzoesäure sein könnte. Zwecks Entscheidung dieser Frage wurde der Mischschmelzpunkt der fraglichen Isopropyl-zimtsäure und reiner Benzoesäure bestimmt. Eine Mischprobe der Säure (Schmp. 117.5—119°) mit reiner Benzoesäure (Schmp. 119—120°) ergibt einen Mischschmelzpunkt von 88°.

0.1608 g Sbst.: 0.4448 g CO_2 , 0.1076 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 75.8, H 7.4.

Gef. > 75.44, 7.49.

2. Benzaldehyd, Isovaleriansäure-anhydrid und isovaleriansaures Natrium bei 150°.

50 g Benzaldehyd, 150 g isovaleriansaures Natrium und 175 g Isovaleriansäure-anhydrid wurden im Ölbad 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde in Wasser gelöst, die Lösung stark alkalisch gemacht und das oben ausgeschiedene Öl mit Wasserdampf abdestilliert. Das übergegangene Öl wurde vom Wasser getrennt, einige Mal mit Bisulfitlauge behandelt und schließlich in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert und das zurückgebliebene Öl fraktioniert. Die erste Fraktionierung lieferte ein zwischen 196° und 205° siedendes Produkt. Ausbeute 46 g, bei der zweiten Rektifikation rund 40 g vom Siedepunkt von 200.5°.

Isoamenyl-benzol stellt eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit schwach citronenartigem Geruch dar. Die Eigenschaften stimmen völlig überein mit denen des schon früher nach anderen Methoden dargestellten Körpers¹⁾.

¹⁾ Die Bildung des Isoamenyl-benzols wurde zuerst von Schramm (A. 218, 393 [1883]) gelegentlich der Darstellung des Monobrom-Derivates desselben beobachtet. Er läßt auf Isoamylbenzol Brom einwirken, um ein monobrom-substituiertes Produkt darzustellen. Dieses Derivat erwies sich als unbeständig, spaltete Bromwasserstoffsäure ab unter Bildung des Dibromamenylbenzols und in noch geringerer Ausbeute Phenyl-isoamylen.

Auf komplizierterem Wege stellte Kunckell (B. 37, 1088 [1904]) diesen

Dibromderivat des Phenyl-isoamylens.

Phenyl-isoamylen wurde in Äther gelöst und darauf 1 Mol. Brom bei gewöhnlicher Temperatur einwirken gelassen. Das letztere wird sofort aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine weiße Krystallmasse, die, aus Alkohol krystallisiert, den Schmp. 128—129° zeigt. Seidenglänzende Nadeln. Das Produkt stimmt demnach mit dem von Schramm¹⁾ erhaltenen überein.

0.1982 g Sbst.: 1.2406 g AgBr.

$C_{11}H_{14}Br_2$. Ber. 52.28. Gef. 52.19.

3. Benzaldehyd, Essigsäure-anhydrid und isovaleriansaures Natrium.

15 g Benzaldehyd wurden wie in den vorhergehenden Fällen mit 55 g Essigsäure-anhydrid und 45 g isovaleriansaurem Natrium unter Rückflußkühlung während 30 Stdn. auf 100—105° erhitzt.

Es konnte eine nur sehr schwache Kohlensäure-Entwicklung beobachtet werden. Beim Einleiten von Wasserdampf in die mit Wasser aufgenommene und stark alkalisch gemachte Lösung gingen reichliche Mengen eines farblosen Öles über, das sich schon durch den charakteristischen Geruch als hauptsächlich aus Benzaldehyd bestehend kennzeichnete. Tatsächlich konnten auch aus der zur Reinigung benutzten Bisulfit-Lösung beträchtliche Mengen beim Ansäuern derselben wiedergewonnen werden. Die Weiterverarbeitung des übergegangenen Öles erfolgte wie bei den früheren Kondensationen. Von dem nach dem Abdestillieren des Äthers bei 198—208° siedenden Kohlenwasserstoff konnte die nur sehr geringe Menge von 0.6 g als farbloses Öl erhalten werden. Aussehen, Geruch, Siedepunkt und sonstige Eigenschaften erwiesen dasselbe als Phenyl-isoamylen.

Aus der nach der Wasserdampf-Destillation verbliebenen, abgekühlten Lösung wurde beim vorsichtigen Ansäuern mit Salzsäure keine

Kohlenwasserstoff dar. Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von α -Brom-isovaleryl-bromid, Benzol und Schwefelkohlenstoff bekam er α -Bromisobutyl-phenyl-ke-ton, $C_6H_5CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Durch weiteres Erhitzen des Ketons mit Phosphorpentachlorid wurde dasselbe in [α -Chlor- β -brom-isoameryl]-benzol, $C_6H_5.CCl:CBr.CH(CH_3)_2$, umgewandelt, eine sehr schwer in reinem Zustande erhältliche Verbindung. Durch Behandeln dieses Chlor-Brom-Derivates mit Natriummetall in Äther bekam er schließlich den Kohlenwasserstoff.

Klages (B. 37, 2316 [1904]): Aus Isovaleryl-benzol mit Natrium und Alkohol wurde durch Reduktion Phenyl-isobutyl-carbinol, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$, dargestellt. Das Chlorid des Carbinols lieferte beim Erhitzen mit Pyridin das 1-Phenyl-3-methyl-butan (Isoameryl-benzol).

¹⁾ A. 218, 393.

festen Säure erhalten. Es fiel schließlich unverbrauchte Isovaleriansäure als braunes Öl aus, durch den Geruch deutlich erkennbar.

4. Benzaldehyd, Isovaleriansäure-anhydrid und Natriumacetat.

15 g Benzaldehyd, 55 g Isovaleriansäure-anhydrid und 45 g frisch geschmolzenes und fein gepulvertes Natriumacetat wurden während 10 Stdn. am Rückflußkühler auf 150° erhitzt.

Die bereits bei 80° beginnende Kohlensäure-Entwicklung hält während der ganzen Reaktionsdauer an. Die mit Wasser aufgenommene, erkaltete, farblose Masse wurde mit Lauge alkalisch gemacht und durch Einleiten von Wasserdampf unverbrauchter Aldehyd und der gebildete Kohlenwasserstoff übergetrieben, sodann das übergegangene, farblose Öl mit Äther aufgenommen und durch mehrmaliges Schütteln mit konzentrierter Natriumbisulfit-Lösung (zwecks vollständiger Reinigung ist es ratsam, die gut durchgeschüttelten Flüssigkeiten mehrere Stunden im Scheidetrichter stehen zu lassen) von den geringen Mengen unverbrauchten Benzaldehyds getrennt. Nach dem gründlichen Auswaschen mit Wasser wurde aus der mit Glaubersalz getrockneten ätherischen Lösung der Äther abdestilliert und das verbliebene hellgelbe Öl der fraktionierten Destillation unterworfen. Es gingen bei 195—200° 3.2 g eines farblosen Öles von charakteristischem Geruch über. Der durch mehrmalige Fraktionierung festgestellte genaue Siedepunkt desselben: 201—202°, sowie seine sonstigen Eigenschaften erwiesen seine Identität mit dem erhaltenen Phenyl-isoamylen von der Formel $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3)_2$.

Die nach der Wasserdampf-Destillation im Kolben verbliebene erkaltete Lösung ließ beim Ansäuern reichliche Mengen einer farblosen Säure ausfallen, die, aus Wasser einmal umkrystallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 128—133° lieferte.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure: 133°, sowie ihr unveränderter Mischschmelzpunkt mit reiner Zimtsäure läßt sie als solche erkennen. Sie wurde in einer Ausbeute von 11 g erhalten, somit als Hauptprodukt der Kondensation.

5. Furfurol, Isovaleriansäure-anhydrid und isovaleriansäures Natrium bei 150°.

50 g Furfurol, 150 g entwässertes isovaleriansäures Natrium und 175 g Isovaleriansäure-anhydrid wurden im Ölbad auf 150° erhitzt. Schon bei 80° tritt lebhaftere Kohlensäure-Entwicklung ein. Nach 5 Stdn. wurde der Versuch unterbrochen und die Masse mit heißem Wasser behandelt, wobei eine beträchtliche Menge in Lösung ging.

Das beim Erkalten der wäßrigen Lösung abgeschiedene Öl wurde mit warmer Sodalösung behandelt, wobei teilweise Lösung eintrat. Aus der erkalteten Sodalösung fiel nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein weißes Produkt aus, welches nach dreimaliger Krystallisation aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle farblose, schuppenähnliche Krystalle vom Schmp. 114° lieferte. Sublimierte leicht. Es wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt ca. 0.5 g.

0.0715 g Sbst.: 0.1733 g CO_2 , 0.0455 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 66.67, H 6.66.

Gef. > 66.12, > 7.28.

Das in Soda unlösliche Öl besitzt braune Farbe, es ist noch sehr unrein und wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Bisulfitlauge vom Furfurol und durch weitere Behandlung mit konzentrierter Kalilauge von den letzten Verunreinigungen saurer Natur befreit. Nach dem Waschen wurde in Äther aufgenommen und über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Abtreiben des Äthers hinterblieben 32 g eines braungefärbten Öles, welches, der Vakuum-Destillation unterworfen, bei 13 mm Druck ein fast farbloses Öl vom Sdp. $64-66^{\circ}$ lieferte. Bei gewöhnlichem Druck destilliert es unzersetzt bei $165-167^{\circ}$ über.

Furfur-isoamylen, $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, ist in frisch destilliertem Zustande ein schwach gelblich gefärbtes Öl und besitzt einen angenehmen, schwach baldrianartigen Geruch.

0.1819 g Sbst.: 0.5260 g CO_2 , 0.1453 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 79.35, H 8.89.

Gef. > 78.89, > 8.93.

6. Furfurol, isovaleriansaures Natrium und Essigsäureanhydrid.

25 g Furfurol, 75 g isovaleriansaures Natrium und 250 g Essigsäureanhydrid wurden im Ölbad langsam bis 150° erhitzt und während 7 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Dabei färbte sich die Reaktionsmasse braun und ging größtenteils in Lösung. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich aus der Lösung eine braungefärbte Krystallmasse aus. Das abfiltrierte und sehr unreine Produkt wurde in warmer Sodalösung gelöst, nach dem Erkalten von etwa ausgeschiedenem Öl abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die erhaltene Säure ist noch etwas gelblich gefärbt und liefert nach wiederholter Krystallisation aus Wasser, unter Zugabe von Tierkohle,

dünne, lange, farblose, spröde Nadeln vom Schmp. 140°. Ausbeute 6 g.

Der Schmelzpunkt und die anderen Eigenschaften stimmen mit denen der von Baeyer¹⁾ zuerst dargestellten Furfur-acrylsäure überein.

7. *o*-Nitro-benzaldehyd, Isovaleriansäure-anhydrid, isovaleriansaures Natrium.

15 g *o*-Nitro-benzaldehyd, 55 g Isovaleriansäure-anhydrid und 45 g isovaleriansaures Natrium wurden 10 Stdn. auf 150—160° erhitzt; eine Kohlensäure-Entwicklung konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Die dunkelbraune, nach dem Abkühlen halbstarre Masse wurde mit Wasser aufgenommen und stark alkalisch gemacht; beim Durchleiten von Wasserdampf gingen mit demselben nur Spuren eines hellen Öles über, das seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte.

Der im Kolben verbliebene Rückstand enthielt, außer einer hellbraunen, intensiv grün fluoreszierenden Flüssigkeit, in reichlicher Menge ein braunschwarzes, harziges Produkt.

Die intensive Fluorescenz, sowohl der übergegangenen als auch der im Kolben verbliebenen Flüssigkeit kann jedoch nicht von diesem Produkt herühren, da dasselbe weder mit Wasser, noch mit organischen Lösungsmitteln eine fluoreszierende Lösung lieferte.

Aus dem Filtrat des Kolbenrückstandes wurde beim vorsichtigen Ansäuern nur Isovaleriansäure abgeschieden.

8. Salicylaldehyd, Isovaleriansäure-anhydrid, isovaleriansaures Natrium.

50 g Salicylaldehyd wurden mit 90 g Isovaleriansäure-anhydrid und 65 g isovaleriansaurem Natrium, also molekularen Mengen derselben, 20 Stdn. auf 150—160° erhitzt, wobei eine nur geringfügige Kohlensäure-Entwicklung zu beobachten war.

Beim Einleiten von Wasserdampf in die mit Wasser aufgenommene, stark alkalisch gemachte Masse gehen vorerst geringe Mengen eines hellgelben Öles, sodann eine farblose Emulsion über, die, ihrem Geruche nach, den unverbrauchten Salicylaldehyd enthält. Zur vollständigen Trennung beider wurde die mit Natriumbisulfit gut durchgeschüttelte ätherische Lösung mit derselben über Nacht im Scheidetrichter belassen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene gelbe Rückstand liefert bei der ersten Destillation als Hauptfraktion 2.3 g eines zwischen 215—260° siedenden Öles; während des Überganges desselben stieg die Temperatur kontinuierlich.

Bei nochmaliger Destillation wurde diese Hauptfraktion in 2 Fraktionen zerlegt:

1. Fraktion	215—230°	0.9 g
2. »	230—260°	0.8 »

¹⁾ B. 20, 2316 [1887].

Beide Fraktionen sind hellgelbe, ölige Flüssigkeiten von intensivem, unangenehmem Geruch. Eine weitere Reinigung wurde der geringen Menge halber nicht durchgeführt. Das braun gefärbte Filtrat des erhaltenen Kolbenrückstandes läßt beim vorsichtigen Versetzen mit Salzsäure, ohne die neutrale Zone zu überschreiten, nach längerem Stehen sehr kleine Mengen einer farblosen, festen Säure ausfallen. Eine Reindarstellung und Charakterisierung dieser sehr geringen Menge war nicht möglich.

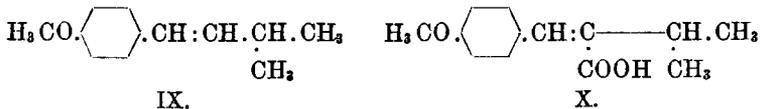
9. Anisaldehyd, Isovaleriansäure-anhydrid, isovaleriansaures Natrium.

50 g Anisaldehyd wurden mit 175 g Isovaleriansäure-anhydrid und 150 g isovaleriansaurem Natrium während 8 Stunden auf 150—160° erhitzt. Die bei 80° bereits entstehende, lebhaft Kohlensäure-Entwicklung ist nach wenigen Stunden beendet.

Aus dem in Wasser gelösten, alkalisch gemachten Reaktionsprodukt wurde, wie bei den vorhergehenden Kondensationen, durch Einleiten von Wasserdampf der gebildete Kohlenwasserstoff sowie unverbrauchter Aldehyd übergetrieben. Durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit konzentrierter Bisulfidlösung und Wasser wurde letzterer entfernt und sodann, nach dem Abdestillieren des Äthers, das verbliebene gelbe Öl destilliert. Bei 245—252° gingen 20.5 g über. Dieselben wurden einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen und gaben:

1. Fraktion:	240—245°	. . .	10.5 g
2. »	: 245—247°	. . .	10.0 »
3. »	: 247—250°	. . .	1.5 »

Es wurden somit schließlich 22 g eines farblosen Öls von intensivem Geruch, der jedoch nicht an den des Anisaldehyds erinnert, erhalten. Der hier entstandene Kohlenwasserstoff ist bereits von Moureu und Chauvet¹⁾ bei einem analogen Versuche, der jedoch bei 200° durchgeführt wurde, erhalten worden. Die Angaben der Verfasser stimmen mit den von uns erhaltenen vollständig überein. Es handelt sich also um *p*-Isopentenyl-anisol (IX.).



Der bei der Wasserdampf-Destillation verbliebene Kolbenrückstand wurde abfiltriert und das kalte, gelbe Filtrat vorsichtig so lange mit Salzsäure versetzt, als die Flüssigkeit gerade noch neutral rea-

¹⁾ C. r. 124, 404 [1897].

gierte (weiteres Ansäuern ist zu vermeiden, da sonst auch die Isovaleriansäure als braunes Öl ausfällt). Beim langsamen Erkalten schied sich eine feste Säure in farblosen Nadeln vom Schmp. 117—123° aus. Ausbeute 3.1 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden farblose Nadelchen vom Schmp. 134—135° erhalten.

0.1732 g Subst.: 0.4490 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₃. Ber. C 70.9, H 7.3.

Gef. » 70.70, » 7.43.

Danach handelt es sich um die gleichzeitig gebildete α -Isopropyl-*p*-methoxy-zimtsäure der Formel X; Moureu und Chauvet konnten diese Säure bei ihren Versuchen nicht isolieren.

10. Zimtaldehyd, Isovaleriansäure-anhydrid, isovaleriansaures Natrium.

15 g Zimtaldehyd, 50 g Isovaleriansäure-anhydrid und 45 g isovaleriansaures Natrium wurden am Rückflußkühler 10 Stunden auf 150—155° erhitzt. Die geringe Kohlensäure-Entwicklung läßt bald nach.

Das nach dem Erkalten erstarrte Produkt wurde in Wasser gelöst, alkalisch gemacht und durch Wasserdampf der gebildete Kohlenwasserstoff und unverbrauchter Aldehyd übergetrieben. Die fraktionierte Destillation der getrockneten und mit Bisulfit behandelten ätherischen Lösung ergab:

- | | | | |
|--------------|------------|-------|-------|
| 1. Fraktion: | 243—250° | . . . | 2.2 g |
| 2. » | : 250—257° | . . . | 2.0 » |

also insgesamt 4.2 g eines gelben Öles, das deutlich nach Zimtaldehyd roch.

Seiner Entstehung nach müßte der Kohlenwasserstoff die Formel C₁₃H₁₆ besitzen, also *symm.* Cinnameryl-isopropyl-äthyl-*len*, C₆H₅.CH:CH.CH:CH.CH(CH₃)₂, sein (noch unbekannt). Die Analyse des einmal destillierten Produkts ergab für C einen zu niedrigen Wert, der zwischen dem für Zimtaldehyd C₉H₈O und dem für den Kohlenwasserstoff C₁₃H₁₆ berechneten liegt; dieser Umstand, sowie der Geruch desselben, deutet darauf hin, daß der Kohlenwasserstoff noch stark durch Zimtaldehyd verunreinigt war.

Der nach der Wasserdampf-Destillation im Kolben verbliebene alkalische Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure vorerst so lange versetzt, als es noch neutrale Reaktion zeigte: es fiel hierbei eine farblose, feste Säure aus. Wurde Salzsäure weiter zugefügt, bis zur deutlich sauren Reaktion, so verschwand die feste

Säure, und es traten Tröpfchen einer flüssigen Säure auf, die stark nach Isovaleriansäure rochen und schließlich in einer braunen Ölschicht zusammenflossen. Um die Vermutung zu bestätigen, daß beim völligen Ansäuern nur die stärkere Isovaleriansäure ausgefallen war, welche die vordem ausgefallene, feste Säure in Lösung hielt, wurde das Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung fraktioniert ausgezogen.

Die erste und zweite Fraktion ergab beim Ansäuern eine farblose, feste Säure, die in der 1. Fraktion am reinsten war, während die 3. Fraktion ein braunes Öl ausfallen ließ, das sich durch Geruch und Eigenschaften als Isovaleriansäure erwies. Die auf diese Weise gereinigte feste Säure wurde in einer Ausbeute von ca. 1.5 g erhalten.

Sie zeigte, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 145—147° und besteht offenbar aus der gleichzeitig entstandenen ungesättigten Säure von der Formel $C_6H_8 \cdot CH:CH:CH:C(COOH) \cdot CH(CH_3)_2$.

11. Isobutyraldehyd, Isovaleriansäure-anhydrid, isovaleriansaures Natrium.

30 g Isobutyraldehyd wurden mit 78 g Isovaleriansäure-anhydrid und 53 g isovaleriansaures Natrium am Rückflußkühler während 36 Stunden auf 150—160° erhitzt. Der Aldehyd gerät anfangs in heftiges Sieden und geht in eine braune, zähflüssige Masse über. Während der Versuchsdauer war eine Kohlensäure-Entwicklung nicht zu beobachten.

Die zähflüssige Masse wurde mit Wasser aufgenommen, mit Lauge alkalisch gemacht und Wasserdampf durchgeleitet. Es ging in großen Mengen ein nach Isobutyraldehyd riechendes, farbloses Öl über, welches vom Wasser abgehoben wurde. Ausbeute 27 g Rohprodukt nahezu gleich der angewandten Menge Isobutyraldehyd.

Die Trennung des etwa entstandenen Kohlenwasserstoffes von dem offenbar gebildeten Poly-Isobutyraldehyd ist mittels Bisulfits nicht möglich; daher wurde die Trennung der entstandenen Produkte durch fraktionierte Destillation versucht. Es wurden 4 Fraktionen isoliert und untersucht:

1. Fraktion 60—150°. Farblose Flüssigkeit, 2 g, riecht intensiv nach Isobutyraldehyd. Gibt sofort eine feste Bisulfit-Additionsverbindung, besteht demnach aus unverändertem Isobutyraldehyd.

2. Fraktion 150—172°. Gelbliche Flüssigkeit, 6 g, riecht schwach nach Isobutyraldehyd. Gibt keine feste Bisulfit-Additionsverbindung.

3. Fraktion 172—175°. Gelbliche Flüssigkeit, 4.8 g, hat einen süßlichen, ätherischen Geruch. Gibt keine feste Bisulfit-Additionsverbindung.

4. Fraktion 175—200°. Gelbe Flüssigkeit, 8.2 g (ging größtenteils zwischen 175—180° über), hat ätherischen Geruch. Liefert keine feste Bisulfit-Additionsverbindung.

Der Verlauf der Destillation selbst, sowie die Eigenschaften des die 2.—4. Fraktion umfassenden Produktes stimmen mit dem Verhalten des Poly-Isobutyraldehyds überein, wie es von Urech¹⁾ beschrieben worden ist; es konnten also insgesamt 19 g Poly-Isobutyraldehyd isoliert werden, während die zuerst übergegangenen Anteile (1. Fraktion) aus Isobutyraldehyd, vielleicht auch Dialdehyd, bestanden.

Der erwartete Kohlenwasserstoff hätte das bereits bekannte²⁾ *symm.* Diisopropyl-äthylen von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und dem Sdp. 116—120° sein müssen. Daß dieser bei unserer Kondensation nicht entstanden ist, geht daraus hervor, daß die in diesem Temperaturintervall übergehende Flüssigkeit sich vollständig mit Bisulfitlösung zu einer festen Additionsverbindung vereinigte und daher unzweifelhaft Isobutyraldehyd war.

Das Filtrat des erhaltenen Kolbenrückstandes ließ beim vorsichtigen Versetzen mit Salzsäure bei noch neutraler Reaktion der Flüssigkeit bereits ein braunes Öl ausfallen, das nach Geruch und sonstigen Eigenschaften Isovaleriansäure war. Eine Kondensation hat demnach nicht stattgefunden, da weder ein Kohlenwasserstoff noch eine Säure entstanden war: es war lediglich unter dem Einflusse des Isovaleriansäure-anhydrids eine Polymerisation des Isobutyraldehyds eingetreten.

118. Alfred Schaarschmidt und Ernst Korten:
Über die Umwandlung von 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-
säure-anhydrid in Benzanthron-carbonsäure.

Eine neue Benzanthron-Synthese. II.

[Aus dem Techn.-Chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. März 1918.)

Die Umlagerung von 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure-anhydrid in Allochrysoketon-carbonsäure gelingt, wie von dem Einen von uns in einer früheren Abhandlung³⁾ gezeigt wurde, in sehr glatter Weise durch Behandlung einer Suspension des Säureanhydrids in Benzol mit Aluminiumchlorid. Zu demselben Endprodukt ist Bucher⁴⁾ durch Verseifen von 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure-anhydrid zur 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure und Behandlung der letzteren mit Schwefelsäure gelangt, während Stobbe, Keding und Gollücke⁵⁾ durch zweitägiges Stehenlassen des 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure-anhydrids mit konzentrierter

1) Urech, B. 12, 1745 [1879]. 2) Fosseck, M. 4, 678.

3) Schaarschmidt, B. 48, 1827 [1915].

4) Am. Soc. 30, 1344. 5) B. 40, 3387 [1907].