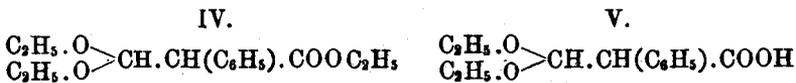


Die Versuche mit dem Äthylester der Formyl-phenyl-essigsäure haben schon Börner¹⁾ und Koltscharsch²⁾ unternommen. Sie erhielten den β,β -Dichlor- α -phenyl-propionsäure-äthylester nicht ganz rein als ein farbloses Öl, das einen zu hohen Chlorgehalt zeigte. Besser gelang die Reinigung des β,β -Dichlor- α -phenylpropionsäure-methylesters. Bei kurzer Einwirkung von heißem Wasser spalten beide Ester Chlorwasserstoff ab und gehen unter gleichzeitiger Verseifung in die Chlor-atropasäure, $\text{CHCl}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{COOH}$, über. Aus dieser hat Koltscharsch auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas den Chlor-atropasäure-äthylester (Formel III) dargestellt.

Natriumäthylat in alkoholischer Lösung verwandelt den β,β -Dichlor- α -phenyl-propionsäureester in das »Acetal« des Formyl-phenyl-essigsäureesters (IV.), welches auch nach dem Claisen'schen Verfahren aus Formyl-phenyl-essigester und Orthoameisensäureester entsteht. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure wird aus dem Acetal der Formyl-phenyl-



essigester zurückgebildet. Dagegen bleiben die Äthergruppen beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge unberührt, und man erhält den Diäthyläther der β,β -Dioxy- α -phenyl-propionsäure (V.), die beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt Kohlendioxyd und Alkohol abspaltet. Dabei entsteht der bekannte β -Phenyl-vinyläther (VI.).



Eine willkommene Ergänzung erfuhren die Versuche, als es gelang, aus dem Formyl-phenyl-essigsäure-methylester das Dichlorid VII in reinem Zustand zu bereiten.

Mittels Natriummethylats wurde daraus der krystallisierende Dimethyläther des β,β -Dioxy- α -phenyl-propionsäure-methylesters (VIII.) dargestellt.

Versuche.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus dem Formyl-phenyl-essigsäure-äthylester.

(Koltscharsch und Börner.)

In 20 g des flüssigen α -Esters wurden 22 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) in kleinen Mengen eingetragen. Die Reaktion tritt zu Anfang

¹⁾ Dissertat., Würzburg 1899.

²⁾ Dissertat., Würzburg 1901.

heftig ein und wurde durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in Eiswasser gemäßigt. Später ließ die Wirkung nach, und schließlich wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Das flüssige Gemisch wurde zur Vertreibung des entstandenen Phosphoroxchlorids im Destillierapparat auf 125° erhitzt und dann im Vakuum fraktioniert. Diese Operation verlief recht unbefriedigend, wenn sie auch schließlich eine beträchtliche Menge eines scharf riechenden, farblosen Öles ergab, das unter 16 mm Druck zwischen 121° und 125° überging. Der Chlorgehalt war zu hoch (31.7 %, ber. für C₁₁H₁₂O₂Cl₂ 28.7 %). Immerhin konnte dieser noch nicht völlig gereinigte β,β-Dichlor-α-phenyl-propionsäure-ester zu weiteren Versuchen verwendet werden.

β-Chlor-α-phenyl-acrylsäure (Chlor-atropasäure),
CHCl:C(C₆H₅) COOH.

(Nach Versuchen von Koltscharsch.)

Behandelt man obiges Dichlorid kurze Zeit mit strömendem Wasserdampf, so verflüchtigt sich nur wenig. Das meiste geht in dem heißen Kondenswasser in Lösung und krystallisiert beim Erkalten in langen, feinen, seidglänzenden Nadeln aus. Auch der ölige, noch ungelöste Rückstand erstarrt in der Kälte bald. In Alkohol, Äther und warmem Benzol ist die Chlor-atropasäure, die hier entstanden ist, leicht löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich heißes Wasser, doch darf man die Substanz nicht zu lange damit erwärmen, weil sonst weitergehende Zersetzung eintritt. Noch geeigneter ist Petroläther als Krystallisationsmittel. Man erhält daraus kleine, sternförmig verwachsene Nadelchen vom Schmp. 119—120°. Die Ausbeute war nicht groß: Aus 5 g Formyl-phenyl-essigester wurden 1.1 g Chlor-atropasäure erhalten, was nur 22 % der theoretischen Menge entspricht.

0.1704 g Sbst.: 0.3657 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1787 g Sbst.: 0.1310 g AgCl. — 0.1880 g Sbst.: 0.4066 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1958 g Sbst.: 0.1522 g AgCl.

C₉H₇O₂Cl. Ber C 59.2, H 3.7, Cl 19.4.
Gef. » 58.5, 59.0, » 3.9, 4.0, » 19.8, 19.3.

β-Chlor-α-phenyl-acrylsäure-äthylester (Formel III).

Die Chlor-atropasäure läßt sich in der üblichen Weise mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas leicht verestern. Der Ester ist ein farb- und fast geruchloses Öl, das bei 11 mm Druck und 133° siedet.

0.1687 g Sbst.: 0.1143 g AgCl.

C₁₁H₁₁O₂Cl. Ber. Cl 16.9. Gef. Cl 16.8.

β,β-Diäthoxy-*α*-phenyl-propionsäure-ester (Formel IV).

Der rohe Dichlor-phenyl-propionsäure-ester wurde mit der berechneten Menge Natriumäthylat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung versetzt, wobei sich Erwärmung fühlbar machte. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand nach dem Abkühlen mit Äther und Wasser durchgeschüttelt. Die getrocknete Ätherlösung enthielt ein gelbes Öl, das beim Destillieren eine farblose Fraktion, unter 20 mm Druck bei 166—168° siedend, gab. Dies ist das Acetal des Formyl-phenyl-essigesters, das auf diesem Wege nur in mäßiger Ausbeute gewonnen werden konnte.

Die gleiche Verbindung entstand reichlicher nach dem Verfahren von Claisen. 6.4 g Formyl-phenyl-essigester wurden mit 6 ccm absolutem Alkohol, 5.1 g Orthoameisensäureester unter Zugabe von 0.1 g Ammoniumchlorid 15 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Dann wurden Alkohol und Ameisensäureester durch Erhitzen auf 80° entfernt, der Rückstand nach dem Erkalten mit Wasser und Äther geschüttelt und die Ätherlösung bis zum Verschwinden der Eisenchlorid-Reaktion zur Entfernung des unangegriffenen Formyl-phenyl-essigesters (1.2 g) mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Die Ätherlösung hinterließ nun beim Abdunsten ein farbloses Öl, das unter 18 mm Druck bei 163—164° destillierte. Die Ausbeute betrug 68 % der Theorie, vom angewendeten Formyl-phenyl-essigester aus gerechnet.

0.1222 g Sbst.: 0.3032 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₄. Ber. C 67.7, H 8.3.

Gef. > 67.7, > 8.5.

Der Ester ist in den organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser fast unlöslich. Durch Erwärmen mit etwas verdünnter Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol wurde Formyl-phenyl-essigester, der sich durch die Eisenchlorid-Reaktion nachweisen ließ, zurückgebildet.

β,β-Diäthoxy-*α*-phenyl-propionsäure (Formel V).

1.33 g des Esters wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0.12 g Natrium unter Zusatz einiger Tropfen Wasser versetzt. Nach längerem Kochen wurde fast bis zur Trockenheit verdampft, der Rückstand mit Äther und etwas Wasser durchgeschüttelt. Der Äther hatte noch etwas unveränderten Ester aufgenommen. Die wäßrige Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert, wobei der Äther 0.9 g einer Säure aufnahm, die aus Benzol in farblosen Täfelchen kristallisierte. In Alkohol und Äther ist sie

leicht, in Wasser wenig löslich. Kaliumpermanganat- und Bromlösungen wurden nicht entfärbt.

0.1278 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0888 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.5, H 7.5.

Gef. > 65.2, • 7.2.

Der Versuch wurde sowohl mit dem Acetal aus dem Dichlorid, wie auch mit dem nach Claisen mit Hilfe von Orthoameisensäure-ester bereiteten Präparat — beide Male mit dem gleichen Ergebnis — durchgeführt. Beim Erhitzen erweicht die β,β -Diäthoxy- α -phenylpropionsäure bei 132° und schmilzt bei 139° unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Bei wenig gesteigerter Temperatur wurde auch Alkohol abgespalten, wobei der bekannte

β -Phenyl-vinyl-Äther (Formel VI)

entsteht¹⁾. Eine Probe der oben erwähnten Säure wurde in einem kleinen Destillierkolben im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 145° Außentemperatur trat die Kohlendioxyd-Entwicklung lebhaft ein. Das Gas trübte Barytwasser. Gleichzeitig zeigte sich die Bildung von Alkohol, der sich an den kälteren Stellen des Apparats verdichtete. Besonders reichlich erschien er bei weiterer Temperatursteigerung. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum destilliert, siedete unter etwa 730 mm Druck bei 213—215° unter schwacher Zersetzung, entfärbte eine Lösung von Kaliumpermanganat in wäßrigem Aceton und ebenso eine alkoholische Bromlösung augenblicklich.

0.1029 g Sbst.: 0.3039 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.0, H 8.1.

Gef. • 80.6, > 8.5.

β,β -Dichlor- α -phenyl-propionsäure-methylester (Formel VII).

9 g der α -Form des Formyl-phenyl-essigsäure-methylesters²⁾ wurden geschmolzen und 11 g Phosphorpentachlorid in kleinen Mengen eingetragen. Die Reaktion war anfänglich lebhaft und wurde durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende gebracht. Aus der braunen Flüssigkeit wurde durch Erhitzen bis 125° das Phosphoroxychlorid möglichst entfernt. Es hinterblieb eine zähflüssige, dunkle Masse, die in Äther gelöst, mit Wasser und darauffolgend mit kleinen Mengen verdünnter Sodalösung geschüttelt wurde, bis die wäßrige Schicht nicht mehr sauer reagierte. Durch wiederholtes Frak-

¹⁾ Vergl. Erlenmeyer, B. 14, 1868 [1881]; Nef, A. 308, 270.

²⁾ W. Wislicenus, A. 389, 265 [1912].

tionieren im Vakuum wurden 6 g eines farblosen Öles gewonnen, das unter 23 mm Druck zwischen 137° und 141° siedete. Die Ausbeute erreichte 70 % der berechneten.

0.1158 g Sbst.: 0.2198 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.2156 g Sbst.: 0.2640 g AgCl.

C₁₀H₁₀O₂Cl₂. Ber. C 51.5, H 4.3, Cl 30.4.

Gef. > 51.7, > 4.6, > 30.3.

Der Ester wird beim Aufbewahren rasch trübe und scheidet Kristalle ab. Vollständig erfolgt diese Zersetzung bei halbstündigem Kochen mit der 5-fachen Menge Wasser. Das ungelöste Öl erstarrt beim Abkühlen, ebenso wie die wäßrige Lösung weiße Nadeln auskristallisieren läßt. Die Substanz ist in allen Eigenschaften mit der oben erwähnten Chlor-atropasäure gleich.

β,β-Dimethoxy-*α*-phenyl-propionsäure-methylester
(Formel VIII).

4.2 g des eben beschriebenen Dichlorids wurden in der 3-fachen Menge reinem Methylalkohol gelöst, wobei Erwärmung eintrat. Dazu wurde eine Lösung von 0.6 g Natrium in 25 ccm absolutem Methylalkohol hinzugegossen. Es schied sich sofort Kochsalz unter weiterer Erwärmung ab. Nach 1-stündigem Kochen am Rückflußkühler unter Abschluß von Feuchtigkeit wurde in der Kälte mit Wasser und Äther durchgeschüttelt. Der Äther hinterließ ein Öl, das, wenn chlorhaltig, noch einmal in der gleichen Weise mit wenig Natriummethylatlösung behandelt wurde. Es destillierte unter 13 mm Druck zwischen 135° und 142° und erstarrte beim Abkühlen. Mit wenig Benzol und Petroläther auf porösem Ton durchfeuchtet, schmilzt die Substanz bei 46—47°. Sie ist nach der Analyse der Dimethyläther des *β,β*-Dioxy-*α*-phenyl-propionsäure-methylesters.

0.1039 g Sbst.: 0.2453 g CO₂, 0.0707 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. C 64.3, H 7.1.

Gef. > 64.4, > 7.5.

In Benzol, Äther und Alkohol ist er leicht, in Petroläther und kaltem Wasser unlöslich.