

erhaltene Cellulose-Anteil, zeigt noch die Struktur des Holzes und dürfte zum größten Teil nicht hydrolysiertes Methyl-holz sein.

Von 5.9252 g Sbst. in Chloroform gelöst 1.9743 g (33.3 %) = 23.95 % des Cellulose-Anteils und 15 % des Ausgangsmaterials (Methyl-holz).

Eine Methoxyl-Bestimmung des chloroform-löslichen Anteils ergab 40.71 % OCH_3 .
01248 g Sbst.: 0.3846 g AgJ (nach Zeisel); gef. 40.71 % OCH_3 .

Hrn. Prof. Dr. Hermann Suida und der Bosnischen Holzverkohlungs-A.-G. bin ich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

243. Zoltán Földi: Einführung der Benzylgruppe in den Benzolkern mit Hilfe von Sulfonsäure-estern.

(Eingegangen am 8. Juni 1928.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde von mir gezeigt, daß die Sulfonsäure-ester beim Erwärmen in Sulfonsäuren und ein zweiwertiges Radikal zerfallen, welch letzteres sich unter dem Einfluß der Sulfonsäure entweder in ein Olefin oder in hochmolekulare, harzige Stoffe umwandelt. So zerfällt z. B. der Benzol-sulfonsäure-benzylester in Benzol-sulfonsäure und in die Benzylidengruppe, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}<$, die sich, je nach den Versuchs-Bedingungen, zu phenylierten Cycloparaffinen oder durch weitergehende Polymerisation der letzteren zu einem hochmolekularen, amorphen Pulver kondensiert.

Um diese Kondensation der Benzylidengruppe auf niedriger Stufe festzuhalten, versuchte ich nun, den Zerfall des Sulfonsäure-benzylesters in Lösungsmitteln zu verwirklichen. Bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel erhielt ich an Stelle des erwarteten Benzyliden-Körpers Diphenyl-methan in guter Ausbeute. Über eine analoge Erscheinung, die Allylierung des Benzolkerns mittels des Sulfonsäure-esters, wurde von mir gelegentlich meiner früheren Arbeiten über die Zersetzung des Benzol-sulfonsäure-allylesters schon berichtet: der Allylester reagiert mit Xylol unter Entstehung von ungesättigten, nicht näher untersuchten Körpern.

Für die Verfolgung dieser — augenscheinlich einer allgemeineren Anwendung fähigen — neuen Reaktion schien mir jedoch der Benzylester geeigneter als der Allylester, da letzterer wegen seiner Doppelbindung die Möglichkeit zu weiteren Reaktionen bietet, die den zu untersuchenden Vorgang verschleiern. Die Umsetzung des Sulfonsäure-benzylesters wurde mit Repräsentanten verschiedener Körperklassen durchgeführt: mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenol-äthern, Carbonsäure-estern und Aldehyden. Die untersuchten Körper reagierten mit dem Benzylester — mit wenigen Ausnahmen — unter Entstehung von im Kern benzylierten Abkömmlingen. Im Kern bereits befindliche Substituenten positiver Natur (Alkyl, Alkoxy usw.) dirigieren die eintretende Benzylgruppe in die *o*- und (vorwiegend) *p*-Stellung. Neben den Monoderivaten entstehen immer auch Diderivate, allerdings nur in untergeordneter Menge. Deshalb ist es zweckmäßig, die zu benzylierende Substanz in großem Überschuß zu verwenden; man verfährt am besten so, daß man den Benzylester mit der 2- bis

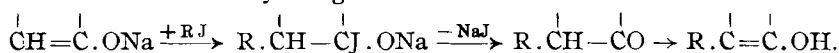
¹⁾ B. 60, 656 [1927].

5-fachen Menge der zu benzylierenden Substanz, ohne Zusatz fremder Solvenzien, in Lösung bringt und diese dann erhitzt. Man hält die Temperatur möglichst niedrig, um die unerwünschte Nebenwirkung der abgespalteten Benzol-sulfonsäure tunlichst zu vermeiden. Die Reaktion läuft meist rasch bis zu Ende: es genügen einige Minuten bzw. einige Stunden, je nach den zu benzylierenden Stoffen und der angewendeten Umsetzungs-Temperatur. Da sich der reine Benzylester selbst bei 125° zersetzt, ist für die Umsetzung der Temperatur-Bereich 110–140° der geeignetste. Der Vorgang ist meistens stark exotherm. Die äußeren Merkmale des Eintritts der Reaktion sind: rasche Bräunung der Lösung, verursacht durch die Benzol-sulfonsäure, eventuelle Abscheidung letzterer und Sauerwerden der anfangs neutralen Lösung.

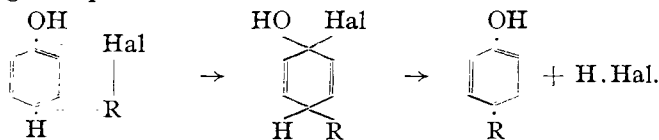
Nach beendeter Reaktion kommt die Menge der durch Wasser auszusüttelnden Benzol-sulfonsäure der theoretischen nahe, trotzdem entsteht das andere Umsetzungsprodukt, der monobenzylierte Körper, nicht immer in guter Ausbeute: 1. wegen des schon erwähnten Auftretens von polybenzylierten Derivaten und 2. wegen Entstehung von aus der Benzalgruppe durch Kondensation gebildeten Cycloparaffinen.

Obleich sich meine Versuche bisher nur auf das Verhalten des Benzylesters erstreckten, ist auf Grund meiner eingangs erwähnten Arbeiten nicht zu bezweifeln, daß auch die ebenfalls sehr labilen Sulfonsäure-ester des Allylalkohols, Diphenyl-carbinols, Benzoin usw. zu analogen Umsetzungen fähig sind. Auch die erst bei höheren Temperaturen zerlegbaren Sulfonsäure-ester der aliphatischen Alkohole zeigen im Prinzip das gleiche Verhalten gegen aromatische Körper, doch sind sie für die präparative Ausbeutung dieses Verhaltens wegen der bei der hohen Reaktions-Temperatur unvermeidlichen Nebenreaktionen viel weniger brauchbar.

Die direkte Alkylierung der Phenole mit Alkylhalogeniden — ohne Zugabe von irgendwelchen Katalysatoren — ist in letzterer Zeit²⁾ mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Es liegen schon seit langem zerstreut in der Literatur Angaben über Beobachtungen vor, daß Alkylhalogenide, welche die Gruppierung $\overset{\cdot}{\text{C}} = \overset{\cdot}{\text{C}} - \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{Hal}$ aufweisen, mit Phenolen unter bestimmten Bedingungen — neben der Bildung von mehr oder weniger Phenol-äther — auch im Kern alkylierte Phenole zu liefern imstande sind. Für die Deutung dieses Vorgangs zieht Claisen die Michaelseche Annahme der Bildung eines Additionsproduktes zwischen Phenol-natrium und Alkylhalogen heran:



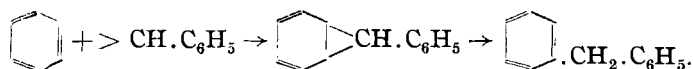
Dieselbe Annahme wurde auch von Busch und Knoll zwecks Aufklärung der Bildung von *o*-C-Alkyl-Derivaten gemacht, während sie das Entstehen von *p*-Abkömmlingen durch eine andere Art von intermediärer Anlagerung interpretierten:



²⁾ Claisen, A. **442**, 210 [1925]; Schorigin, B. **59**, 2502 [1926]; Busch und Knoll, B. **60**, 2243 [1927]; J. van Alphen, C. **1928**, I 342; v. Auwers, B. **61**, 408 [1928]; D. R. Boyd und D. V. N. Hardy, C. **1928**, I 2613.

Einer ähnlichen Auffassung neigt auch Schorigin zu. Die oben geschilderte Interpretation dieses anomalen Vorgangs kann aber nach meinen Befunden kaum noch aufrecht erhalten werden. Diese als anomal bezeichnete Reaktion gestaltet sich vielmehr zu einer allgemeinen Reaktion aus, wenn man statt der Haloid-ester die entsprechenden Sulfonsäure-ester anwendet; nicht nur die Phenole, sondern auch die Kohlenwasserstoffe selbst erwiesen sich als der direkten Kern-Alkylierung fähig; sie zeichnen sich sogar durch Übersichtlichkeit und glatten Verlauf der Reaktion aus. Diese Überlegenheit der Sulfonsäure-ester für Kern-Alkylierung im Vergleich zu den Alkylhalogenen ist zweifelsohne bedingt durch ihre schon erwähnte Neigung zum Zerfall in Sulfonsäure und ein zweiwertiges Kohlenwasserstoff-Radikal, welcher Vorgang sich bei einigen dieser Ester schon bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbar macht und unter bestimmten Bedingungen sogar augenblicklich zu Ende geht.

Beim Benzylieren des Benzols, bei welchem eine bevorzugte Angriffsstelle, wie z. B. das Phenol-Hydroxyl fehlt, erscheint die von Claisen wie auch von Busch und Knoll empfohlene Deutung des Vorgangs ungeeignet, und dasselbe ist beim Benzylieren des Anisols der Fall, wo das Phenol-Hydrogen durch eine unbewegliche Methylgruppe substituiert ist. Dagegen könnte der Reaktions-Mechanismus der Kern-Alkylierung nach meiner Ansicht als in die folgenden beiden Stufen zerlegbar aufgefaßt werden: Zerfall des Sulfonsäure-esters in Sulfonsäure und Kohlenwasserstoff-Radikal und Anlagerung des letzteren an den Benzolkern unter intermediärer Bildung eines bicyclischen Cyclopropan:

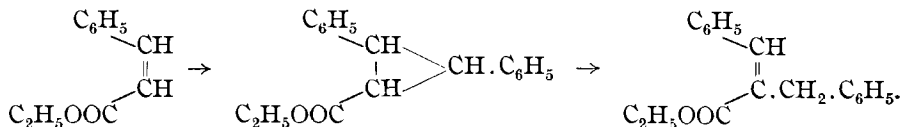


Diese Annahme einer Anlagerung von Kohlenwasserstoff-Radikalen an den Benzolkern könnte auf den ersten Blick etwas gezwungen erscheinen; wenn man jedoch bedenkt, daß das Herantreten von Olefinen an den Benzolkern unter Entstehung von kern-alkylierten Derivaten schon längst bekannt ist, und wenn man die von Diels und Adler vor kurzem beschriebene³⁾ glatte Anlagerung von konjugierten Dien-Kohlenwasserstoffen an den Benzolkern berücksichtigt, so wird die von mir empfohlene Deutungsweise vielleicht weniger befremdlich erscheinen. Übrigens ist von Claisen die Umlagerung von Allyl- und [Dimethyl-allyl]-phenol-äthern in C-alkylierte Phenole durch ein ähnliches Reaktions-Schema erläutert worden, bei welchem der Zerfall des Phenol-äthers in Phenol und ein Kohlenwasserstoff-Radikal angenommen wird, welches letzteres dann in den Kern des Phenols eintritt.

Um die von mir vertretene Auffassung des Reaktions-Mechanismus durch weitere experimentelle Angaben zu stützen, versuchte ich, den Sulfonsäure-benzylester mit einer olefinische Doppelbindung enthaltenden Körpern umzusetzen, in der Hoffnung, durch Anlagerung der Benzylidengruppe an die Doppelbindung zu Cyclopropan-Derivaten gelangen zu können. Als Olefinkörper wählte ich die Crotonsäure, Tiglinsäure, Zimtsäure und den Zimtsäure-äthylester. Diese Versuche führten bisher leider nicht zu befriedigenden Resultaten. Beim Erhitzen des Sulfonsäure-benzylesters mit obigen Säuren tritt zwar eine exotherme, Sulfonsäure liefernde

³⁾ A. 460, 98.

Reaktion ein, doch war das faßbare Produkt der Umsetzung neben Benzol-sulfonsäure nur ein hochpolymerisierter, amorpher Benzylidenkörper. Nur beim Zimtsäure-äthylester gelang es mir, einen in der Seitenkette benzylierten Körper zu isolieren, die α -Benzyl-zimtsäure, die ihre Entstehung einer Umlagerung der primär gebildeten Diphenyl-2.3-cyclopropan-carbonsäure-I verdanken könnte:



Beschreibung der Versuche.

Diphenyl-methan.

50 g Benzol-sulfonsäure-benzylester wurden mit 200 ccm Benzol unter Rückfluß gekocht. Die ursprünglich farblose Lösung wurde innerhalb einer halben Stunde rötlichbraun und schied Benzol-sulfonsäure ab, deren Menge — nach dem Ausschütteln mit Wasser acidimetrisch bestimmt — 31 g betrug, d. h. 98% der Theorie. Die benzolische Schicht hinterließ nach dem Vertreiben des Benzols ein fast farbloses Öl, das bei 1 mm Druck zwei Fraktionen lieferte: bei 99—102° 26.8 g Diphenyl-methan (rund 80% der Theorie) und bei 150—170° 4.5 g Dibenzyl-benzol (17% d. Th.). Die erste Fraktion siedete unter gewöhnlichem Druck scharf bei 255—256° (unkorr.) und erstarrte bei 24°.

20.820, 20.930 mg Sbst.: 70.470, 70.925 mg CO₂, 13.600, 13.810 mg H₂O.

C₁₃H₁₂. Ber. C 92.80, H 7.20. Gef. C 92.34, 92.45, H 7.31, 7.38.

Die zweite Fraktion kristallisierte nach kurzem Stehen und zeigte nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 77—80°. Sie besteht aus einem Gemisch von 1.2- und 1.4-Dibenzyl-benzol.

Phenyl-*p*-tolyl-methan.

50 g Benzylester und 200 ccm Toluol werden unter Rückfluß gekocht, bis eine stürmische Reaktion eintritt. Dann wird die Benzol-sulfonsäure mit Wasser herausgelöst; ihre Menge beträgt 99.5% der theoretischen. Die Toluol-Schicht wird fraktioniert; nach Übertreiben des Toluols geht unter 1 mm Druck scharf bei 110° Phenyl-*p*-tolyl-methan über (30.7 g, d. h. 85% der berechneten Menge); dann folgen zwischen 150—180° 3.8 g eines Gemisches von dibenzylierten Toluolen (14% der berechneten).

0.1470 g Sbst.: 0.5001 g CO₂, 0.1012 g H₂O.

C₁₄H₁₄ (182.18). Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.81, H 7.70.

4.5 g Phenyl-*p*-tolyl-methan (Sdp. unter gewöhnlichem Druck 272—274°) wurden in 30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) unter Eiskühlung eingetragen. Nach längerem Schütteln mit Wasser wurde verdünnt, das abgeschiedene Öl mit Sodalösung gewaschen und mit Äther vermischt. Hierbei schied sich das 3.4'-Dinitro-4-methyl-diphenyl-methan als gelblich-weißer Krystallbrei aus. Aus einem Alkohol-Chloroform-Gemisch ungelöst, schmilzt das Nitroprodukt bei 142—143°. Es ist identisch mit dem von Gattermann und Rüdts⁴⁾ auf anderem Wege dargestellten Di-

4) B. 27, 2296 [1894].

nitro-phenyl-*p*-tolyl-methan. Leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther.

0.1426 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄N₂ (272.19). Ber. C 61.75, H 4.45. Gef. C 61.99, H 4.57.

Das von Zincke aus *p*-Benzyl-toluol nach dem gleichen Nitrierungsverfahren erhaltene „2,4'-Dinitro-4-methyl-diphenylmethan“ vom Schmp. 137° scheint ein verunreinigtes 3,4'-Dinitro-4-methyl-diphenylmethan zu sein.

Dibenzyl-benzol.

8 g Diphenyl-methan und 10 g Benzylester wurden auf 110° erhitzt, wobei durch die eintretende Reaktion die Temperatur auf 135° stieg. Nach beendeter Umsetzung wurde die Benzol-sulfonsäure, die in einer Menge von 99.7% der theoretischen entstanden war, mit Wasser ausgewaschen und das rückständige Öl bei gewöhnlichem Druck fraktioniert; nach Entfernen von 4.5 g unverändertem Diphenyl-methan wurden zwischen 320° und 385° 3.1 g eines bläulich fluoreszierenden Öls aufgefangen, das beim Stehen teilweise krystallisierte. Es ließ sich aus absol. Alkohol umlösen, wobei die fluoreszierenden, öligen, von benzylierten Cycloparaffinen herstammenden Verunreinigungen entfernt wurden. Das so erhaltene Dibenzyl-benzol zeigte den Schmp. 77–79° und stellte ein mit wenig *p*-Verbindung verunreinigtes *o*-Derivat dar. Die Ausbeute erreichte kaum 20% der theoretischen; die Hauptmenge des Benzylesters wurde zur Bildung von Cycloparaffinen verbraucht.

0.1112 g Sbst.: 0.3810 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₂₀H₁₈ (258.24). Ber. C 92.98, H 7.02. Gef. C 93.47, H 6.96.

Nitro-benzol und Benzol-sulfonsäure-benzylester.

Nitro-benzol liefert beim Erhitzen mit dem Benzylester auf 150° nur Benzol-sulfonsäure und polymerisierten Benzyliden-Körper unter starker Schwarzfärbung. Bei einem Versuch mit technischem Nitro-benzol, das auch ein wenig Dinitro-benzol enthielt, gelang es mir, in kleiner Menge ein Benzyl-dinitro-benzol zu erhalten, das aus wäßrigem Alkohol in zentimeterlangen, dünnen Nadelchen krystallisierte. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol. Schmp. 183–185°. Dieser Körper dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit als 3,5-Dinitro-diphenyl-methan aufzufassen sein.

3.985, 3.465 mg Sbst.: 0.3832 ccm N (19°, 717 mm), 0.3391 ccm N (20°, 717 mm).

C₁₃H₁₀O₄N₂ (258.17). Ber. N 10.85. Gef. N 10.61, 10.76.

Benzylierte Phenole.

Eine Lösung von 50 g Benzylester in 150 g Phenol wurde 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Benzol und Herauslösen der in berechneter Menge entstandenen Benzol-sulfonsäure wurde das überschüssige Phenol unter 1 mm Druck abdestilliert (Sdp. 68°); dann wurden zwischen 110–155° die monobenzylierten (24.1 g) und zwischen 155–190° die dibenzylierten Derivate (5.9 g) aufgefangen.

Die bei 110–155° erhaltene, flüssige Fraktion wurde mit 5 ccm Äther verdünnt und mit 30 ccm Petroläther gefällt. Das *p*-Benzyl-phenol krystallisierte aus. Schmp. 83°. Ausbeute 7.2 g. Die Petroläther-Mutterlauge wurde mit alkoholischer Natronlauge mehrmals ausgeschüttelt, die alkalisch-alkoholische Lösung eingedampft und der Rückstand mit Aceton

und viel Äther versetzt. Es schied sich noch eine gewisse Menge von *p*-Benzylphenol-natrium aus, während das *o*-Benzylphenol-natrium in Lösung blieb. Aus dem abfiltrierten *p*-Benzylphenol-natrium wurden noch 2.1 g *p*-Benzylphenol gewonnen. Gesamtausbeute daher: 9.3 g = 25% der Theorie.

Die Äther-Aceton-Lösung des *o*-Benzylphenol-natriums wurde eingetrocknet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und angesäuert. Das ausfallende, dicke Öl destillierte um 303–307° (unkorr.) und stellte das *o*-Benzylphenol dar. Es krystallisierte weder im Kältemisch, noch bei längerem Stehen. Ausbeute 11 g, d. h. 30% der Theorie.

0.1109 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.0645 g H₂O.

C₁₃H₁₂O (184.17). Ber. C 84.74, H 6.57. Gef. C 84.82, H 6.51.

Aus der Fraktion 110–155° erhielt ich nach dem Entfernen der Benzylphenole noch den Benzylphenyläther, der bei gewöhnlichem Druck bei 284–286° siedete. Seine Menge betrug 1.05 g, entspr. 2.7% der berechneten. Der Äther bleibt auch bei längerem Stehen ölig.

0.1022 g Sbst.: 0.3170 g CO₂, 0.0601 g H₂O.

C₁₃H₁₂O (184.17). Ber. C 84.74, H 6.57. Gef. C 84.62, H 6.58.

Der Destillations-Rückstand, der bei der Fraktionierung der benzylierten Phenole erhalten wurde und die höherbenzylierten Produkte enthielt, zeigte ein interessantes Verhalten: Bei längerem Stehen in alkalischer Lösung oxydierte er sich zu einem prachtvoll purpurvioletten Farbstoff, wahrscheinlich zu einem der Xanthonreihe angehörenden Oxoniumkörper, welcher seine Farbe nach dem Ansäuern in eine dem Eosinrot ähnelnde umwandelte. Untersuchungen über diesen Farbstoff sind im Gange.

4-Methoxy-diphenyl-methan.

25 g Benzylester wurden mit 100 ccm Anisol 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Sulfonsäure (89% der theoretischen Menge) mit Wasser herausgelöst und dann die Anisol-Schicht fraktioniert. Zwischen 240–300° ging das *p*-Benzyl-anisol über, das bei nochmaliger Destillation um 288–295° siedete. Ausbeute 15.3 g, d. h. 77% der berechneten.

0.1214 g Sbst.: 0.3784 g CO₂, 0.0786 g H₂O.

C₁₄H₁₄O (198.18). Ber. C 84.86, H 7.12. Gef. C 85.03, H 7.25.

Benzaldehyd und Benzol-sulfonsäure-benzylester.

35 g Benzylester wurden mit 100 g Benzaldehyd 1/2 Stde. bei 100–110° gehalten. Nach Entfernen der Benzol-sulfonsäure, deren Menge gleich der theoretischen war, trieb ich den überschüssigen Benzaldehyd im 1-mm-Vakuum ab. Es blieb ein dunkles Harz zurück, welches in Aceton gelöst und mit Alkohol gefällt, ein amorphes, hellgelbes Pulver darstellte. Es handelte sich um einen hochmolekularen Benzyliden-Körper. Ein benzylierter Benzaldehyd konnte nicht gefaßt werden.

3-Benzyl-6-oxy-benzoesäure-methylester.

25 g Benzylester und 50 ccm Methylsalicylat erhitzt man kurze Zeit auf 150°. Nach erfolgter Bräunung kühlt man ab, wäscht die in theoretischer Menge gebildete Sulfonsäure mit Wasser aus und fraktioniert. Nach Abdestillieren des überschüssigen Salicylsäure-methylesters siedet der benzylierte Ester unter 1 mm Druck bei 134–138°. Seine Menge beträgt 13.5 g (56% d. Th.). Der Ester erstarrt bald und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzin, in welchen Solvenzien er mäßig löslich ist, den

Schmp. 79—80°. Dieser Körper ist der 3-Benzyl-6-oxy-benzoessäure-methylester, eine in farblosen Nadeln krystallisierende, geruch- und geschmacklose Substanz.

0.1334 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.2188 g Sbst.: 9.25 ccm n₁₀-Natronlauge.

C₁₆H₁₄O₃ (242.19). Ber. C 74.36, H 5.83, Verseifungszahl 231.7.

Gef. „ 74.56, „ 5.91, „ 237.2.

Aus der alkoholischen Mutterlauge läßt sich in kleiner Menge ein öliges Isomeres isolieren, das vermutlich den 3-Benzyl-2-oxy-benzoessäure-methylester darstellt, wegen Materialmangel jedoch nicht untersucht werden konnte.

3-Benzyl-6-oxy-benzoessäure.

2.42 g Methylester wurden mit 15 ccm 10-proz. alkoholischer Natronlauge übergossen. Es entstand ein weißer, dicker Brei des Natriumphenolats. Dann wurde auf dem Wasserbade bis zur Lösung gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols nimmt man in Wasser auf und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Dickes Öl, das bald erstarrt. Nach dem Umlösen aus wäßrigem Alkohol schmilzt die reine Säure, deren Menge 1.8 g beträgt, bei 135—136⁰⁵). Sie gibt mit Ferrichlorid eine violettblaue Färbung und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, wenig in heißem Benzin. Aus der 20-fachen Menge Benzin umkrystallisiert, bildet sie glänzende, weiße Nadeln.

0.1006 g Sbst.: 0.2713 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.2320 g Sbst.: 10.5 ccm n₁₀-Natronlauge.

C₁₄H₁₂O₃ (228.17). Ber. C 73.66, H 5.30, Säurezahl 245.9.

Gef. „ 73.56, „ 5.38, „ 254.

Tiglinsäure und Benzol-sulfonsäure-benzylester.

20 g Tiglinsäure und 25 g Benzylester wurden bis zur eintretenden Bräunung auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser ausgewaschen und die überschüssige Tiglinsäure mit Alkohol herausgelöst. Es blieb ein dickes Öl zurück, das nach nochmaligem Auswaschen mit Alkohol zu einem feinen, weißen Pulver zerfiel. Dieses Pulver ist ein amorpher Benzyliden-Körper. Ausbeute 8 g. Die Tiglinsäure vereinigte sich also nicht mit der Benzylidengruppe.

α-Benzyl-zimtsäure.

25 g Benzylester wurden in 46 g Zimtsäure-äthylester gelöst und 1/2 Stde. auf 130° erhitzt. Nach dem Auswaschen der Benzol-sulfonsäure mit Wasser und verd. Sodalösung wurde das Öl unter 1 mm Druck fraktioniert. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Zimtsäure-esters erhielt ich drei Fraktionen: 1. 110—170°: 8.7 g gelbes Öl, 2. 170—230°: 4.1 g stark viscoses Öl, 3. 230—280°: 3.9 g glasige, harzige Substanz.

Die Fraktion 110—170° lieferte nach dem Verseifen mit alkoholischer Natronlauge eine klebrige Säure, die, aus Benzol mit Petroläther ausgefällt, in kleinen, farblosen, glänzenden Nadelchen krystallisierte. Ausbeute 3 g. (12.5% d. Th.). Schmp. 157—158°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, schwer löslich in Petroläther und Wasser. Entfärbt in wäßrig-alkoholischer Lösung Permanganat rasch. Diese Säure ist identisch mit der von Ogliarolo⁶⁾ auf anderem Wege dargestellten α-Benzyl-zimtsäure.

0.2484 g Sbst.: 10.7 ccm n₁₀-Natronlauge.

C₁₆H₁₄O₂ (238.19). Ber. Säurezahl 235.6. Gef. Säurezahl 241.7.

⁵⁾ Paternò und Fileti (Gazz. chim. Ital. **3**, 128) geben als Schmelzpunkt dieser Säure 139—140° an.

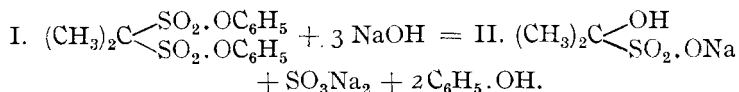
⁶⁾ Gazz. chim. Ital. **20**, 163.

Aus der Fraktion 230—280° ließ sich nach dem Verseifen eine amorphe Säure (3.25 g) isolieren, die in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig spielend leicht löslich, in Benzin und Wasser aber unlöslich war. Sie konnte nicht in krystallinische Form gebracht werden, entfärbte alkalische Permanganat-Lösung und schmolz unscharf bei 50—55°. Ihr Natriumsalz fällt aus einer verdünnten wäßrigen Lösung auf Zusatz von wenig überschüssiger Natronlauge in gallertigen Flocken aus. Die Zusammensetzung der Säure weist auf eine α,β -Dibenzyl-zimtsäure (1.2.4-Triphenyl-buten-2-carbonsäure-3) hin.

244. G. Schroeter: Über die chemische Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfite (II. Mitteil.¹⁾; bearbeitet in Gemeinschaft mit M. Sulzbacher).

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 16. Juni 1928.)

In der ersten Mitteilung wurde durch vollständigen analytischen Beleg erneut nachgewiesen, daß aus Dimethyl-methionol (I) beim Erhitzen mit Laugen im Überschuß infolge hydrolytischer Spaltung neben Phenol die Salze der α -Oxyisopropyl-sulfonsäure (II) und der schwefligen Säure entstehen:



In einer neueren Arbeit²⁾ haben Raschig und Prahl den quantitativen Verlauf dieser Spaltung betreffs der schwefligsauren Salze zwar bestätigt, aber bezweifelt betreffs der α -oxyisopropyl-sulfonsauren Salze, die sie nur schwer in reinem Zustande erhalten konnten. Unsere wiederholt in kleinem und in größerem Maßstabe ausgeführten Versuche haben aber durchweg den praktisch quantitativen Verlauf der obigen Reaktion ergeben, und wir erklären den Umstand, daß Raschig und Prahl z. B. das α -oxyisopropyl-sulfonsaure Barium nicht alsbald in reinem Zustande erhalten haben, damit, daß diese Forscher zur Spaltung nicht reinen, sondern technischen Baryt verwendet haben, der bekanntlich Beimengungen, besonders Bariumchlorid, enthalten kann, welches letztere sich bei der Leichtlöslichkeit des Barium-isopropylsulfonates mit diesem in den Mutterlaugen anreichert und die Analysenresultate natürlich stark beeinflußt. Eine Chlorprobe im Rohsalz hätte Raschig und Prahl auf diesen Umstand aufmerksam machen müssen, was aber offenbar unterblieben ist. Statt dessen haben die genannten Autoren ein Verfahren der Reinigung des unreinen Barium-isopropylsulfonates über das Kupfersalz eingeschlagen, welches sie durch doppelte Umsetzung des Ba-Salzes mit Kupfervitriol herstellten. Schon dieses Verfahren ist nicht praktisch, man fällt besser das Barium quantitativ mit Schwefelsäure, also in saurer Lösung aus, und neutralisiert mit frisch gefälltem Kupferoxyd die erhaltene Lösung der freien α -Oxyisopropyl-sulfonsäure. Auf diesem Wege haben wir aus unserem reinen Barium-oxyisopropyl-sulfonat alsbald

¹⁾ B. 59, 2341 [1926].

²⁾ B. 61, 179 [1928].