

selben Kohlenwasserstoff, den wir eben beschrieben, mit einem Schmp. 137° erhalten haben.

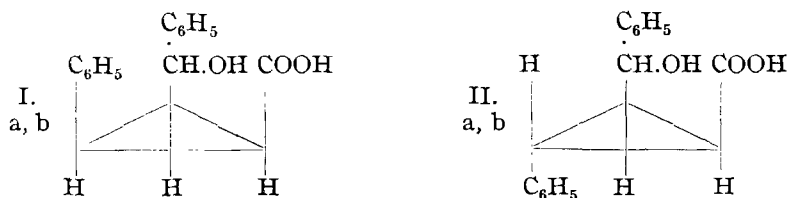
Bei der Darstellung des Triphenyl-benzofulvens wurden oft noch andere, farblose Krystalle beobachtet, gewöhnlich jedoch nur in ganz kleiner Menge. Mehr bekommt man von dieser Substanz, wenn man Tetraphenyl-butatrien mit gesättigter wäßriger Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor erhitzt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser werden die erhaltenen Krystalle abgesaugt und zuerst aus Benzol, dann aus Alkohol und Aceton mehrmals umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise lange, farblose Nadeln, die bei 192—193° schmelzen, aber nach dem Erstarren erst bei 201—202° wieder flüssig werden, wie dies G. Arbusow⁹⁾ beim Tetraphenyl-butadien beobachtet hat. Eine Mischprobe mit reinem 1.1.4.4-Tetraphenyl-1.3-butadien bestätigte die Identität der beiden Körper.

358. R. Stoermer und Fr. Schenck:
Ringspaltungen in der Cyclopropan-Reihe (XIV. Mitteil., mit-
bearbeitet von H. Buschmann).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1928.)

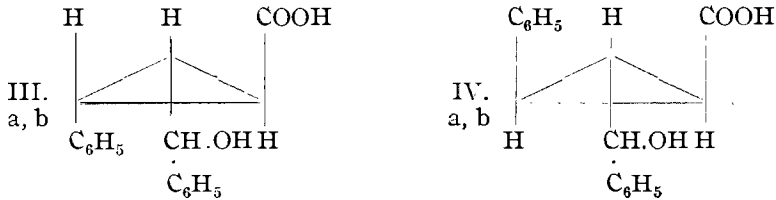
In der XIII. Mitteilung¹⁾ haben wir nachgewiesen, daß eine Reihe von Truxill- und Truxinamidsäuren beim Abbau der aus ihnen gewinnbaren zugehörigen Amino-säuren mittels Nitrosylbromids unter Ringverengung in strukturidentische 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren übergeht, die theoretisch in 8 Racemformen auftreten können. Letztere wurden mit Ia und b, IIa und b, IIIa und b, IVa und b bezeichnet; von ihnen waren uns 5 bekannt geworden, und aus ihnen ließen sich durch Oxydation der Benzoxylgruppe zu Benzoyl die 4 möglichen 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren erhalten, von denen zwei (II und III) schon früher von Kohler und seinen Mitarbeitern Conant und Steele²⁾ auf ganz anderem Wege dargestellt waren. Auf Grund der von uns mitgeteilten Erwägungen konnten diesen Säuren im Hinblick auf die Konfiguration der bekannten Truxill- und Truxin-säuren folgende Stereoformeln zuerteilt werden:



⁹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **53**, 288.

¹⁾ B. **60**, 2566 [1927].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1404 (C. **1918**, I 12), **41**, 1093 (C. **1919**, III 793).

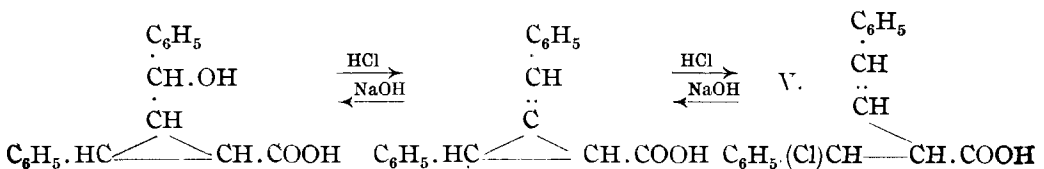


Beim Übergang von $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH(OH)}$ zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$ entstanden dann also die Ketonsäuren I, II, III und IV, und für die von ihnen erhaltenen Säuren haben die amerikanischen Forscher eine besonders leichte Ringspaltbarkeit durch verschiedene Agenzien angegeben, wobei sie annahmen, daß für diese Reaktionsfähigkeit die Benzoylgruppe verantwortlich zu machen sei. Auch unsere Versuche¹⁾ haben die leichte Aufsprengharkeit des Cyclopropan-Ringes bei den Ketonsäuren I, III und IV ergeben, und in der vorliegenden Arbeit wird dies auch für die Säure II durch katalytische Reduktion zur α -Phenacyl-hydrozimtsäure (Spaltung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3) erwiesen.

Es hat sich nun herausgestellt, daß nicht nur die Benzoylverbindungen der Spaltung unterliegen, sondern daß auch die Benzoxyl-säuren, also die sekundären Alkohole, wenn auch nicht mehr durch katalytisch erregten Wasserstoff, sich aufspalten lassen, wohl aber durch starke Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, letztere bei Gegenwart von Essigsäure oder Ameisensäure.

Schon in der letzten Arbeit hatten wir die leichte Ringsprengung einiger der zu obigen Benzoxyl-säuren gehörenden Lactone durch Brom erwähnt. Die dabei zuerst gebildeten Dibromide spalten jedoch sofort Bromwasserstoff ab und lassen Benzyl-phenyl-isocrotonlacton³⁾ entstehen; auch die Spaltung durch Anlagerung von Bromwasserstoff an den Oxysäure-Ia-methylester und die Bildung von α, β -Dibenzalpropionsäure wurden bereits beschrieben.

Wir haben nunmehr die Anlagerung von Chlorwasserstoff an die freie Oxy-säure IIb, welche sowohl aus γ - und ϵ -Truxillsäure, wie aus β -Truxinsäure entsteht, durchgeführt und dabei die α -Chlorbenzyl- β -benzal-propionsäure erhalten. In ihr läßt sich mittels Aluminium-amalgams das Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzen, und die Gewinnung von α -Benzyl- β -benzal-propionsäure beweist, daß HCl genau so wie HBr an die Kohlenstoffatome 2 und 3 des Ringes angelagert wird. Dies wird noch durch die Rückbildung der Oxy-säure IIb mittels Soda oder Natronlauge erhärtet. Ob hierbei zuerst Wasser abgespalten und dann der Ring durch HCl gesprengt wird oder umgekehrt, haben wir nicht sicher ermitteln können:



³⁾ l. c., S. 2572.

Eine ganz analoge Rückbildung des Cyclopropan-Ringes wurde von Kohler (l. c.) bei der entsprechenden Ketonsäure beobachtet. Ferner spaltet V als β -Chlor-säure mit Soda Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd ab unter Bildung von Diphenyl-butadien, und weiterhin verfällt sie einer Zerlegung in Benzaldehyd und β -Benzal-propionsäure, eine Reaktion, die bei der entsprechenden Acetylverbindung genauer verfolgt wurde.

Die Aufspaltung des Ringes durch Eisessig-Schwefelsäure erfolgt ganz in demselben Sinne unter Bildung des Acetats der α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure, $C_6H_5.CH:CH.\overset{*}{C}H(COOH).\overset{*}{C}H(O.Ac).C_6H_5$. Da darin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (*) vorkommen, ergibt sich die Möglichkeit der Entstehung von 2 Racemformen, die allerdings noch in je 2 *cis-trans*-Isomeren auftreten könnten⁴⁾. In der Tat wird aus den Oxy-säuren IIa, IIb und IIIa eine bei 152–152.5⁰ schmelzende Säure (Methylester: Schmp. 87⁰) gewonnen, während die Oxy-säure Ia die isomere Säure vom Schmp. 152–154⁰ (Methylester: Schmp. 92–92.5⁰) liefert. Der Methylester der Oxy-säure Ia bildet gleichzeitig beide Ester. Das Gleiche ist auch für die Anlagerung von Ameisensäure (s. u.) erwiesen. Auch für die Aufspaltung durch Brom- oder Chlorwasserstoff müssen entsprechende Isomere als möglich angenommen werden. In den letzten beiden Fällen ist die Untersuchung jedoch immer nur mit einer Oxy-säure durchgeführt worden.

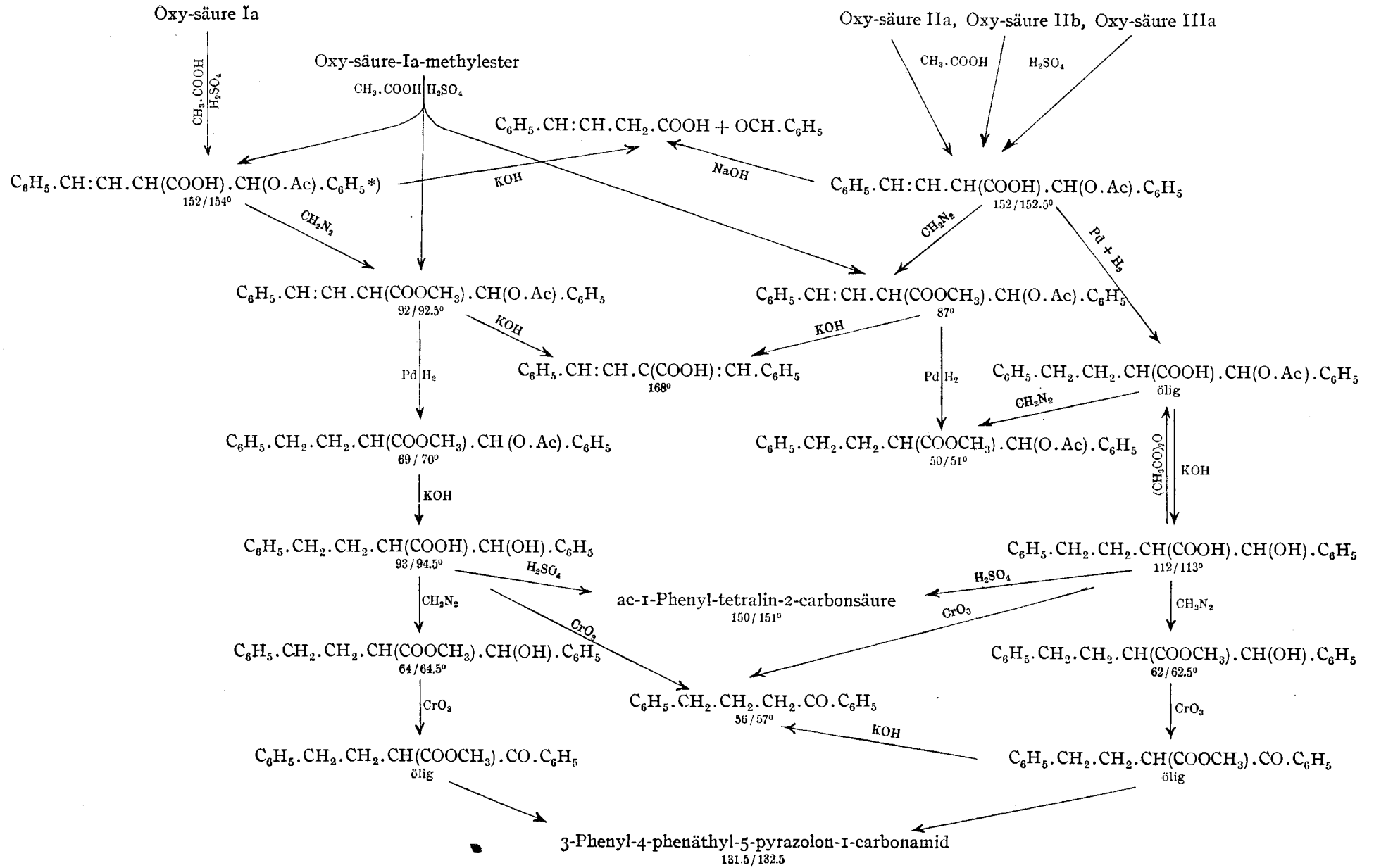
Die Verschiedenheit der beiden ungesättigten Säuren, welche fast genau gleiche Schmelzpunkte zeigen, ist durch die Lagerung der Gruppen an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen bedingt, da bei der katalytischen Hydrierung und nachfolgenden Verseifung noch zwei verschiedene gesättigte Säuren (α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäuren) gebildet werden. Über eine etwaige *cis-trans*-Isomerie der ungesättigten Säuren können wir nichts aussagen.

Daß die Spaltung des Cyclopropan-Ringes zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 erfolgt, ergibt sich aus der Entstehung von α, δ -Diphenyl-butadien, das die Phenyle durch 4 Kohlenstoffatome getrennt enthält und bei der Behandlung des ungesättigten Acetats mit einem Gemisch von Essigsäure, Wasser und etwas Schwefelsäure entsteht. Ferner zeigt die Bildung von α, β -Dibenzal-propionsäure bei der Verseifung der Methylester der genannten Säuren mit alkoholischem Kali, daß das ganze Kohlenstoff-Skelett der angenommenen Formel entspricht.

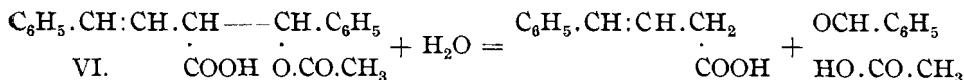
Die Stellung der *O*-Acetylgruppe wird durch den eigentümlichen Zerfall der freien, ungesättigten Acetoxy-säuren in β -Benzal-propionsäure (Phenyl-isocrotonsäure), Benzaldehyd und Essigsäure beim Kochen mit Sodalösung bestimmt, ein Zerfall, der wohl in erster Linie auf die Doppelbindung zurückzuführen ist, da nach erfolgter Hydrierung die Spaltung nicht mehr erfolgt:

⁴⁾ Die Stellung der Doppelbindung ist nicht streng bewiesen, doch glauben wir sie dem Benzolkern konjugiert annehmen zu müssen, einerseits wegen der hohen Stabilität der darin präformierten Phenyl-isocrotonsäure-Molekel, andererseits, weil sie in der überall völlig analog sich verhaltenden Chlorverbindung (s. o.) dort nachgewiesen ist.

Übersichts-Tafel.

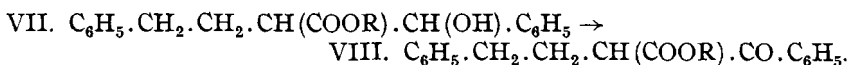


*) Ac bedeutet in allen Formeln nur Acetyl.



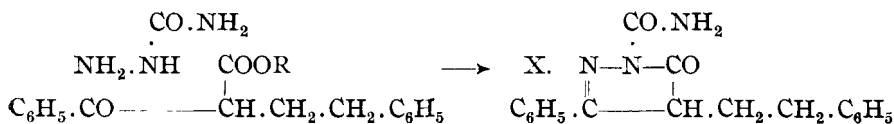
Hiernach zeigen die Ester und die freien Säuren beim Behandeln mit Alkali ein durchaus unterschiedliches Verhalten, indem die Ester der *O*-Acetyl-, *O*-Formyl- und Chlor-säuren damit Dibenzal-propionsäure liefern, die freien Säuren unter Benzaldehyd-Abspaltung zerfallen.

Die Konstitution der beiden ungesättigten Säuren ist aber auch dadurch sichergestellt, daß nach Hydrierung und Verseifung, wie oben erwähnt, zwei verschiedene α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäuren entstehen, die sich als Methylester zu ein und demselben α -Benzoyl- γ -phenyl-buttersäure-ester oxydieren lassen, was nur dadurch zustande kommt, daß die Asymmetrie des die OH-Gruppe tragenden Kohlenstoffatoms aufgehoben wird:



Wird dieser Ester verseift, so spaltet die entstehende β -Ketonsäure sofort Kohlendioxyd ab, und geht in 1,4-Diphenyl-butanon-1 (IX), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, über, das wir synthetisch aus [γ -Phenyl-propyl]-magnesiumbromid und Benzaldehyd und nachfolgende Oxydation ebenfalls erhalten konnten, und das sich in jeder Beziehung als identisch mit dem durch den Abbau gewonnenen Produkt herausstellte. Oxydiert man nicht den Ester der obigen Säure, sondern die freie Säure direkt mit Chromsäure, so wird sofort das Diphenyl-butanon erhalten.

Da die aus den beiden verschiedenen α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäure-estern durch Oxydation dargestellten Benzoyl-Derivate beide ölig waren, so wurden sie der Einwirkung von Semicarbazid unterworfen, wobei in beiden Fällen — und daraus ergibt sich die Identität der öligen Ester — das 3-Phenyl-4- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-5-pyrazolon-1-carbonamid erhalten wurde:



Das zuerst gebildete Semicarbazon neigt also noch mehr zur Ringbildung als das Semicarbazon des Acetessigesters.

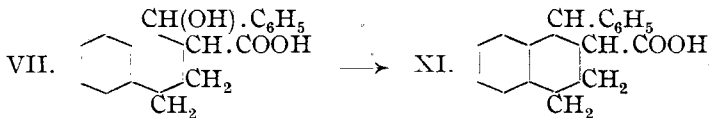
Die Ketogruppe, mithin die Hydroxylgruppe, in den gesättigten und ungesättigten Oxy-säuren liegt also sicher einem Phenyl benachbart und steht tatsächlich in β -Stellung zur Carboxylgruppe. Die Ketonsäure, aus der das gleiche Diphenyl-butanon hervorgehen könnte, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, würde als γ -Ketonsäure nicht Kohlendioxyd verlieren und wäre die bekannte α -Phenacyl-hydrozimtsäure⁵⁾.

Die Anlagerung von Ameisensäure erfolgt unter Sprengung des Cyclopropan-Ringes in derselben Weise wie die der Essigsäure, was sich schon durch die Benzaldehyd-Abspaltung beim Kochen mit Alkalien verrät. Die Oxy-säuren IIb und IIa liefern ein bei 160° schmelzendes Formylprodukt,

⁵⁾ Thiele, A. 306, 186 [1899].

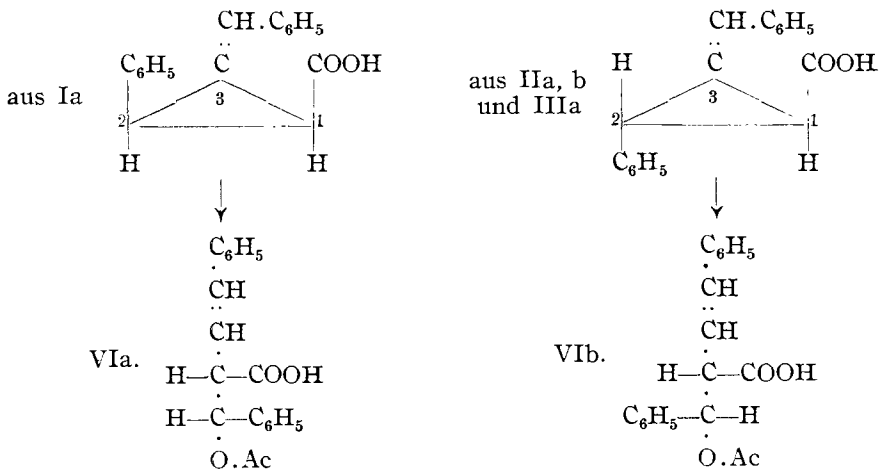
dessen Methylester bei 96° schmilzt; Oxyssäure-Ia-methylester dagegen gibt als Hauptprodukt wieder einen isomeren Ester vom Schmp. 93–94°, Daneben aber in geringer Menge den obengenannten Ester. Beide sind sicher verschieden.

Um die Struktur-Identität der beiden oben genannten stereoisomeren α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäuren, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{C}H(COOH) \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot C_6H_5$ noch auf einem anderen Wege zu erweisen, sollte durch Wasser-Abspaltung die Asymmetrie der beiden Kohlenstoffatome (*) aufgehoben werden, so daß in beiden Fällen dieselbe α -Benzal- γ -phenyl-buttersäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOH) : CH \cdot C_6H_5$, hätte entstehen müssen. Statt dessen wurde bei der Einwirkung von mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf die beiden Säuren die gegen Permanganat beständige 1-Phenyl-tetralin-2-carbonsäure gewonnen:



Auch durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid ließ sich eine Wasser-Abspaltung nicht herbeiführen, sondern es wurde der ölige Acetylerester dieser Alkoholsäuren gewonnen.

Betrachtet man die Ringsprengung der 4 Oxy-säuren mittels Eisessig- oder Ameisensäure-Schwefelsäure, so sieht man, daß die Säuren, welche Phenyl und Carboxyl in *trans*-Stellung enthalten (IIa, IIb und IIIa) dieselbe ungesättigte acetylierte Säure liefern, während die Oxy-säure Ia mit Phenyl und Carboxyl in *cis*-Stellung hauptsächlich die stereoisomere Säure ergibt. Lagert sich nun Essigsäure oder Ameisensäure in dem vorher bewiesenen Sinne an die Kohlenstoffatome 2 und 3 an und klappt man die angelagerte *O*-Acylgruppe nach unten, so ergeben sich — gleichgültig, ob die Wasser-Abspaltung vor oder nach der Anlagerung der Säure erfolgt — zwei stereoisomere Racemformen:



von denen die erstere, VIa, die aus Oxy-säure Ia entstehende α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure sein wird, die zweite, VIb, die aus den Oxy-säuren II und III hervorgehende Säure.

Die Übereinstimmung dieser theoretischen Erwägungen mit dem tatsächlichen Befunde scheint also unsere frühere Annahme zu bestätigen, daß sich nach der Ringverengung die Carboxyl- und Phenylgruppen noch auf derselben Seite des Ringes befinden, auf der sie bei den Truxill- und Truxin-säuren lagen.

Die Übersichts-Tafel zwischen S. 2314 und 2315 gibt ein Bild von den verwickelten Beziehungen der einzelnen Substanzen zueinander.

Beschreibung der Versuche.

Die für die Untersuchung notwendigen 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren wurden nach dem früher beschriebenen Verfahren teils durch Abbau der γ -Truxillsäure gewonnen, teils durch den bisher noch nicht genau mitgeteilten Abbau der ε -Truxillsäure, welcher besonders das Lacton bzw. die Oxy-säure IIb reichlich liefert.

Zur Gewinnung der ε -Truxillamidsäure⁶⁾ wurde die in wenig Alkohol gelöste ε -Truxillsäure durch einen Strom von trockenem Ammoniak gefällt, das Ammoniumsalz (5–6 g) in einem Reagensglase festgestampft und $2\frac{1}{2}$ –3 Stdn. im Ölbad auf 215–220° erhitzt. Die erstarrte und pulverisierte Schmelze wurde mit Sodalösung ausgezogen, wobei unveränderte ε -Säure und die Amidsäure in Lösung gingen, während das ε -Truxilldiamid zurückblieb. Durch Titration des Säure-Gemisches ergab sich, daß hierbei etwa 40% Amidsäure, 30% ε -Truxillsäure und 25% Diamid gebildet werden.

Das Diamid (40 g) läßt sich durch halbseitige Verseifung beim Kochen ($1\frac{1}{2}$ Stdn.) mit Kali (20 g) und Alkohol (160 ccm) in das gleiche Säure-Gemisch überführen, das ohne Trennung dem Abbau durch Hypochlorit unterworfen wird⁶⁾.

Die weitere Verarbeitung der so gewonnenen 2^t, 4^t-Diphenyl-3^c-amino-cyclobutan-1^c-carbonsäure auf das Lacton der Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäure ist dann gegenüber den früheren Angaben wesentlich verbessert worden. 20 g der Amino-säure werden trocken unter starker Kühlung mit einer ebenfalls stark gekühlten, ätherischen Nitrosylbromid-Lösung — hergestellt durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Durchleiten von Stickoxyd durch eine Lösung von ca. 11 g Brom in 75 ccm Äther — nach und nach unter Umschütteln versetzt, bis alle Amino-säure in Lösung gegangen ist (ca. 2 Stdn.). Der Äther wird dann mit verd. Bisulfit-Lösung zur Entfernung des überschüssigen Broms und danach mit Soda-Lösung durchgeschüttelt, welche die freien Säuren aufnimmt. Die ätherische Lösung wird getrocknet und scheidet nach dem Einengen nach einigen Stunden das Lacton IIb schon fast rein ab. Umkrystallisiert aus Benzol-Petroläther, schmilzt es bei 112°. Aus den gelben, harzigen Mutterlaugen läßt sich beim Behandeln mit alkoholischem Kali der Kohlenwasserstoff Diphenyl-butadien, aber keine krystallisierte Säure weiter gewinnen. Die Sodalösung enthält neben ungesättigten Säuren noch etwas Oxy-säure IIb, welche durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid in ihr Lacton verwandelbar und so

⁶⁾ vergl. Stoermer und Schmidt, B. 58, 2716 [1925]; H. Buschmann, Der Abbau der ε -Truxillsäure, Dissertat., Rostock 1928.

von nicht lactonisierbaren Säuren trennbar ist. Auf letztere soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Die aus dem Lacton durch Erwärmen mit 10-proz. alkoholischem Kali gewonnene Oxy-säure zeigte die schon früher angegebenen Eigenschaften⁷⁾ und ließ sich durch Erwärmen mit Chromsäure in Eisessig (2 g auf 4 g Oxy-säure) leicht in die zugehörige Ketonensäure II überführen, die bei 174–175° schmilzt und identisch ist mit der durch Oxydation der Oxy-säure IIa erhaltenen Verbindung.

Das Semicarbazon der Ketonensäure, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, schmilzt bei 194–195°. Der Methylester der Ketonensäure, durch direkte Oxydation des Oxy-säure-esters dargestellt, schmolz, wie erwartet, bei 93°.

Ringspaltung durch katalytische Hydrierung.

Wird die Benzoyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäure in Soda gelöst und unter Zusatz von Palladium-Bariumsulfat der katalytischen Hydrierung unterworfen, so scheidet sich beim Abfiltrieren vom Katalysator bereits das schwer lösliche Natriumsalz der α -Phenacyl-hydrozimtsäure aus, die das einzige Produkt der Reaktion zu sein scheint. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Säure bei 172–173° und gab mit der synthetisch nach Thiele⁸⁾ dargestellten keine Depression. Die Keton-säure II verhält sich also gerade so wie die stereoisomeren Säuren I, III und IV.

Ringspaltungen der Oxy-säuren Ia, IIa, IIb und IIIa.

1. α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure (VIb).

Werden 0.4 g der Oxy-säuren IIb oder IIIa mit 15 ccm Eisessig und 15 Tropfen konz. Schwefelsäure 12 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, so fällt beim Verdünnen mit Wasser ein bald erstarrendes Öl aus. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther erhält man das in Nadeln vom Schmp. 152–152.5° krystallisierende Acetat der α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure (VI), das auch in viel geringerer Menge neben dem Lacton IIa aus der Oxy-säure IIa auf die gleiche Weise entsteht.

10.06 mg Sbst.: 27.164 mg CO₂, 5.624 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₄ (310.2). Ber. C 73.52, H 5.85. Gef. C 73.66, H 6.26.

Erhitzt man die Säure mit einer bestimmten Menge Kalilauge im Wasserstoffstrom, so destilliert reiner Benzaldehyd über, der als Semicarbazon identifiziert wird. Die alkalische Lösung enthält dann 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Phenyl-isocrotonsäure (β -Benzal-propionsäure), wie sich durch Zurücktitation mit $n/_{10}$ -HCl und Isolierung der letzteren Säure vom Schmp. 85–86° ergibt. Kocht man die Säure mit einem Gemisch von 2.5 ccm Eisessig, 2.5 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Wasser, so wird neben Diphenyl-butadien auch eine größere Menge nicht näher untersuchter Säuren gewonnen. Permanganat wird von der Säure sofort entfärbt, eine Lösung von Brom in Chloroform erst nach längerer Zeit.

Der mit Diazo-methan erhältliche Methylester der Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 87° und gibt mit dem aus Oxy-säure Ia erhaltenen isomeren Ester (Schmp. 92–92.5°, s. u.)

⁷⁾ B. 60, 2582 [1927].

⁸⁾ Thiele, A. 306, 186 [1899].

eine starke Depression. Verseift man ihn mit alkoholischem Kali, so entsteht α, β -Dibenzal-propionsäure (Benzal-phenyl-isocrotonsäure) vom Schmp. 168—169°.

2. α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäure (VII).

Das unter 1. beschriebene Acetat nimmt, in Alkohol gelöst, beim Behandeln mit Palladium-Bariumsulfat und Wasserstoff in wenigen Minuten 1 Mol. H_2 auf, aber die hierbei isolierte Säure wird nur als Öl erhalten. Dagegen krystallisiert der Methylester, der leicht mittels Diazo-methans oder auch durch katalytische Reduktion des unter 1. erwähnten Esters vom Schmp. 87° entsteht. Schmp. 50—51°.

Die freie α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäure läßt sich durch Verseifen ihres Acetats mit alkohol. Kali erhalten. Sie bildet ein schwer lösliches Kalium- und Natriumsalz und schmilzt nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 112—113°. Essigsäure-anhydrid liefert nur das ölige Acetat zurück, aber keine ungesättigte Säure.

6.682 mg Sbst.: 18.351 mg CO_2 , 4.115 mg H_2O . — 6.780 mg Sbst.: 18.700 mg CO_2 , 4.219 mg H_2O .

$C_{17}H_{18}O_3$ (270.2). Ber. C 75.52, H 6.71. Gef. C 74.92, 75.24, H 6.89, 6.96.

Der mittels Diazo-methans aus der Säure vom Schmp. 112—113° erhaltene Methylester schmilzt bei 62—62.5°.

3. Isomere α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure (VIa).

Der Methylester des Acetats dieser Säure entsteht, wenn man 4 g des Oxy-säure-Ia-methylesters mit 40 ccm Eisessig und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure 12 Stdn. stehen läßt, mit Wasser fällt und mit Äther ausschüttelt. Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Soda wird hiervon etwas des Acetats der durch Verseifung entstandenen freien Säure aufgenommen. Das aus dem Äther hinterbleibende Öl erstarrt beim Reiben zu Krystallen, die durch Ausziehen mit viel Petroläther und wenig Äther von Schmierstoffen befreit werden und nach dem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsgemisch den Schmp. 92—92.5° zeigen. Aus den Mutterlaugen lassen sich beim Behandeln mit Methanol Krystalle gewinnen, die sich durch Misch-Schmelzpunkt als das unter 1. beschriebene isomere Methylester-acetat erweisen. Der bei 92—92.5° schmelzende Ester ist unbeständig gegen Permanganat und wird durch wäßrig-alkoholische Kalilauge nur zu α, β -Dibenzal-propionsäure (Schmp. 167—169°) verseift. Benzaldehyd ist nicht nachzuweisen.

6.421 mg Sbst.: 17.405 mg CO_2 , 3.810 mg H_2O .

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.3). Ber. C 74.05, H 6.22. Gef. C 73.95, H 6.64.

Die aus der Sodalösung ausfallende freie Säure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(COOH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ zeigt nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther den Schmp. 152—154°, ist aber anscheinend noch nicht ganz rein. Mit Diazo-methan wird der obige Methylester (Schmp. 92—92.5°) erhalten. Behandelt man die freie Oxy-säure Ia mit Eisessig-Schwefelsäure, so entsteht in geringer Menge die gleiche Säure vom Schmp. 152—154°, in der Hauptsache aber Lacton Ia. Beim Kochen mit Sodalösung wird keine Dibenzal-propionsäure gebildet, sondern Benzaldehyd abgespalten.

4. Isomere α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäure (VII).

Der Methylester des Acetats dieser isomeren Säure wird aus dem ungesättigten Ester (Schmp. 92—92.5⁰) (VIa) durch Schütteln mit Pd-Bariumsulfat und Wasserstoff in wenigen Minuten in alkoholischer Lösung erhalten. Beim Eindunsten dieser Lösung scheidet sich der jetzt gegen Permanganat beständige Ester in langen, derben Nadeln vom Schmp. 69—70⁰ aus; löslich in heißem Petroläther.

8.091 mg Sbst.: 21.772 mg CO₂, 5.625 mg H₂O. — 5.868 mg Sbst.: 15.769 mg CO₂, 3.649 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₄ (326.3). Ber. C 73.59, H 6.80. Gef. C 73.41, 73.31, H 7.78, 6.96.

Die zu dem Ester gehörige freie Säure, die α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäure, wird aus ihm durch mehrstündiges Stehen mit 10-proz. alkoholischem Kali erhalten. Die durch Salzsäure abgeschiedene freie, ölige Säure, wird durch Benzol-Petroläther zur Krystallisation gebracht und zeigt den Schmp. 93—94.5⁰, der durch die unter 2. beschriebene isomere Säure stark heruntergedrückt wird. Durch Diazo-methan entsteht der Methylester der nicht acetylierten Säure, der aus Benzol-Petroläther vom Schmp. 64—64.5⁰ gewonnen wird.

8.706 mg Sbst.: 24.239 mg CO₂, 5.687 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O₃ (284.25). Ber. C 76.02, H 7.09. Gef. C 75.95, H 7.31.

Der ähnlich schmelzende isomere Ester (Schmp. 62—62.5⁰, s. unter 2.) und der Methylester des Acetats (Schmp. 69—70⁰, s. unter 4. oben) geben damit starke Depressionen.

5. 1.4-Diphenyl-butanon-1 (IX).

Oxydiert man die beiden, unter 2. und 4. beschriebenen α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäuren mit der berechneten Menge Chromsäure in siedendem Eisessig, so erhält man nach dem Ausfällen mit Wasser in beiden Fällen dasselbe Diphenyl-butanon, das beim Stehen in einer Kältemischung fest wird und, aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, bei 56—57⁰ schmilzt. Oxydiert man den Methylester dieser Säuren, so entsteht der ölige α -Benzoyl- γ -phenyl-buttersäure-methylester [β -Phenyl-äthyl]-benzoyl-essigester, VIII), der beim Verseifen dasselbe Keton liefert. Letzteres ist sehr löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol, beständig gegen Permanganat.

Das daraus gewonnene Oxim, aus Äther-Petroläther krystallisiert, schmilzt bei 101—102⁰.

6.209 mg Sbst.: 0.343 ccm N (24⁰, 755 mm).

C₁₆H₁₇ON (239.2). Ber. N 5.86. Gef. N 6.31.

Das Semicarbazon, aus Methanol krystallisiert, hat den Schmp. 126.5—127.5⁰.

5.097 mg Sbst.: 0.653 ccm N (22⁰, 760 mm).

C₁₇H₁₉ON₃ (281.3). Ber. N 14.94. Gef. N 14.82.

Synthetisch haben wir das Diphenyl-butanon folgendermaßen erhalten: Gibt man zu der aus 20 g γ -Phenyl-*n*-propylbromid⁹⁾, 50 g absol. Äther und 2.2 g Magnesium hergestellten Lösung allmählich unter Kühlung eine Lösung von 10 g Benzaldehyd in 30 g absol. Äther, zersetzt nach Beendigung der Reaktion mit verd. Schwefelsäure und schüttelt

⁹⁾ B. 43, 178 [1910].

mit Äther aus, so erhält man ein Öl, das, mehrfach destilliert, bei 4 mm Druck in der Hauptsache bei 180—183° siedet und in Eis allmählich erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man das Carbinol, 1,4-Diphenyl-butanol-1, in glänzenden, verfilzten, weichen Nadeln vom Schmp. 45—46¹⁰⁾.

Gibt man die ätherische Lösung der Magnesiumverbindung umgekehrt zur Aldehyd-Lösung, so entsteht unter abnormer Reaktion direkt das 1,4-Diphenyl-butanon¹¹⁾.

Durch Oxydation des Carbinols mit Chromsäure-Eisessig entsteht das Keton sofort in festem Zustande, das bei 56—57° schmilzt und das gleiche Oxim und Semicarbazon, wie oben, liefert.

6. 3-Phenyl-4-[[β -phenyl-äthyl]-5-pyrazolon-1-carbonamid (X).

Der unter 5. erwähnte ölige Methyl ester der α -Benzoyl- γ -phenyl-buttersäure geht durch 2-tägiges Stehenlassen mit Semicarbazid-Hydrochlorid in wäßrigem Methanol in das 3-Phenyl-4-[[β -phenyl-äthyl]-5-pyrazolon-1-carbonamid über. Man fällt mit Wasser, nimmt mit Äther auf und schüttelt mit Sodalösung aus, welche das Pyrazolon aufnimmt. Hieraus fällt man mit Säure und krystallisiert das Pyrazolon aus Chloroform-Petroläther um; Schmp. 131.5—132.5°. Mit alkoholischer Eisenchlorid-Lösung erhält man eine intensive Blaufärbung, die beim Verdünnen mit Wasser bestehen bleibt und durch Chloroform ausgeschüttelt werden kann.

4.826 mg Subst.: 0.554 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N_3$ (307.3). Ber. N 13.68. Gef. N 13.46.

7. *ac.* 1-Phenyl-tetralin-2-carbonsäure (XI).

Behandelt man die beiden isomeren α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäuren mit ca. 75-proz. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem kochenden Wasserbade, so bilden sie beide dieselbe Phenyl-tetralin-carbonsäure vom Schmp. 150—151°, die zur Reinigung aus verd. Alkohol oder Äther-Petroläther umkrystallisiert wird. Sie ist gegen Permanganat beständig.

6.402 mg Subst.: 18.895 mg CO_2 , 3.810 mg H_2O .

$C_{17}H_{16}O_2$ (252.2). Ber. C 80.92, H 6.40. Gef. C 80.52, H 6.66.

8. Formiat der α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure (entspr. VIb).

Genau wie die Acetate, entstehen auch die Formiate der α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäuren. Man behandelt Oxy-säure IIb oder IIIa während 12—15 Stdn. mit Ameisensäure, die pro ccm 1 Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, wobei sich in beiden Fällen das gleiche, ziemlich schwerlösliche Formiat schon nach kurzer Zeit auszuschcheiden beginnt. Man fällt dann mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol oder Methanol um. Schmp. 160—161°. Die gegen Permanganat unbeständige Säure spaltet mit Sodalösung beim Erwärmen Benzaldehyd ab. Mit Diazo-methan entsteht der bei 96° schmelzende Methyl ester.

¹⁰⁾ Das Carbinol ist vor kurzem dargestellt von Kuhn und Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 130 [1928], aber nur als Öl beschrieben.

¹¹⁾ vergl. dazu Houben-Weyl, 2. Aufl., IV, 804.

0.1188 g Sbst.: 0.3163 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄ (freie Säure) (296.1). Ber. C 72.9, H 5.44. Gef. C 72.62, H 5.48.

9.165 mg Sbst.: 24.623 mg CO₂, 5.152 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₄ (Methylester) (310.24). Ber. C 73.52, H 5.85. Gef. C 73.30, H 6.29.

9. Formiat der isomeren α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure (entspr. VIa).

Von dieser Säure wurde nur der Methylester dargestellt, weil die als Ausgangsmaterial benötigte Oxy-säure Ia außerordentlich leicht in ihr Lacton übergeht und in dieser Form sehr stabilisiert ist. Behandelt man aber ihren Methylester mit Ameisensäure-Schwefelsäure, so beginnt schon nach 2 Stdn. der schwer lösliche Methylester der ungesättigten formylierten Säure sich auszuschcheiden. Man krystallisiert ihn aus wenig Äther und viel Petroläther um, indem man die zuerst ausfallenden Schmierer entfernt. Er schmilzt dann bei 93–94°, gibt aber mit dem obigen Ester vom Schmp. 96°, s. 8) eine starke Depression. Aus den Mutterlaugen des Ameisensäure-Schwefelsäure-Gemisches fällt durch Wasser noch ein Ester in geringen Mengen aus, der bei 95° schmilzt und mit dem obigen Ester vom Schmp. 96° keine Erniedrigung gibt. Wie bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure werden also auch hier beide Isomere nebeneinander gebildet.

6.427 mg Sbst.: 17.273 mg CO₂, 3.744 mg H₂O. — 4.820 mg Sbst.: 13.059 mg CO₂, 2.781 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₄ (Ester, Schmp. 93–94°) (310.24). Ber. C 73.52, H 5.85.

Gef. „ 73.32, 73.91, „ 6.52, 6.46.

10. α -[α' -Chlor-benzyl]- β -benzal-propionsäure (V).

Durch eine Suspension von Oxy-säure IIb in der 10-fachen Menge Äther leitet man unter Kühlung Chlorwasserstoff-Gas und läßt die gesättigte Lösung über Nacht stehen. Dann schüttelt man die ätherische Lösung mit Wasser, trocknet und engt ein; auf Zusatz von Petroläther fällt die Hauptmenge der gechlorten Säure C₆H₅.CH:CH.CH(COOH).CHCl.C₆H₅ in reinem Zustande aus, die bei 155–156° schmilzt. Sie entfärbt Permanganat sofort, Brom dagegen kaum oder erst nach längerer Zeit.

0.1256 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.2070 g Sbst.: 0.0987 g AgCl.

C₁₇H₁₅O₂Cl (286.7). Ber. C 71.16, H 5.27, Cl 12.3. Gef. C 71.22, H 5.41, Cl 11.8.

Verdünte Natronlauge löst die Säure zunächst klar auf, nach kurzer Zeit tritt Trübung ein, und beim Erwärmen bemerkt man den Geruch nach Benzaldehyd. Letzterer läßt sich im Wasserstoffstrome abdestillieren und als Semicarbazon nachweisen. Außerdem scheidet sich Diphenylbutadien aus, das durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde. Die alkalische Lösung enthält, außer zurückgebildeter Oxy-säure IIb, welche durch kurzes Behandeln mit Essigsäure-anhydrid in Form ihres Lactons (Schmp. 112°) isoliert wurde, noch geringe Mengen ungesättigter Säuren, wahrscheinlich Phenyl-isocrotonsäure (β -Benzal-propionsäure).

Durch Behandeln der gechlorten Säure mit Diazo-methan entsteht der bei 98–99° schmelzende Methylester, der aus Petroläther umkrystallisiert wird. Er entfärbt Permanganat und Bromlösung und liefert beim Verseifen mit alkoholischem Kali α , β -Dibenzal-propionsäure (Schmp. 169–170°) neben einer geringen Menge einer weißen Säure.

4.240 mg Sbst.: 11.143 mg CO₂, 2.398 mg H₂O. — 7.281 mg Sbst.: 19.174 mg CO₂, 3.895 mg H₂O.

C₁₈H₁₇O₂Cl (300.7). Ber. C 71.86, H 5.70. Gef. C 71.69, 71.84, H 6.33, 5.99.

Aluminium-amalgam entzieht der Säure das Chlor, und es entsteht α -Benzy1- β -benzal-propionsäure, welche nach einmaligem Umkrystallisieren bei 124–125° schmilzt und mit der synthetischen Säure keine Depression gibt.

Rostock, September 1928.

359. R. Stoermer und Fr. Wodarg:

Zur Frage der flüssigen Krystalle bei stereoisomeren Zimtsäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1928.)

Gelegentlich der Untersuchungen über die Umlagerungen der stabilen Zimtsäuren in ihre labilen Isomeren durch ultraviolettes Licht war an der *p*-Methoxy-zimtsäure die Beobachtung gemacht worden¹⁾, daß ihre *allo*-Form die Erscheinung der flüssigen Krystalle nicht zeigt, während diese nach der Rückumlagerung in die *trans*-Form sofort wieder auftritt. Dies Verhalten war also an eine ganz bestimmte stereochemische Konfiguration gebunden, und es war daher, mangels weiterer ähnlicher Beobachtungen auf diesem Gebiete, nicht ohne Interesse, neues Material zu sammeln, um die Anschauungen Vorländers²⁾ über die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe krystallinischer Flüssigkeiten zu prüfen. Nach den ausgedehnten Untersuchungen dieses Forschers besteht die für die krystallinisch-flüssige Form günstigste Gestalt in einer möglichst langgestreckten, geraden Linie, wobei bei einer Substitution am Benzolkern die *para*-Stellung ausschlaggebend ist³⁾, da *meta*- oder *ortho*-Substitutionen eine winkelförmige Gestalt hervorrufen. Letztere ist aber auch den *allo*-Formen der ungesättigten Säuren eigen, und in vollständiger Übereinstimmung mit der Theorie wurde nun an einer Reihe von *p*-Alkoxy-zimtsäuren gefunden, daß diestabilen, geradlinig gestreckten Formen enantiotrop krystallinisch-flüssige Phasen bilden, die bei den winkelförmig gestalteten labilen Formen nirgends mehr auftreten. Es wurde dabei hauptsächlich eine Kettenverlängerung der Alkyle angestrebt, um das Existenzgebiet der krystallinisch-flüssigen Phase zu vergrößern. Die folgende Tabelle zeigt, daß dies auch der Fall ist, daß aber die *p*-Äthoxy-zimtsäure, die den höchsten Schmelzpunkt hat, das kleinste Existenzgebiet jener Phase besitzt.

Tabelle I.

| | Schmelz- und Klärungspunkte | Existenzgebiet der kryst.-flüss. Phase |
|---|-----------------------------|--|
| <i>p</i> -Methoxy-zimtsäure | 170°, 185° | 15° |
| <i>p</i> -Äthoxy-zimtsäure | 190°, 196° | 6° |
| <i>p</i> - <i>n</i> -Propyloxy-zimtsäure | 166°, 182° | 16° |
| <i>p</i> - <i>n</i> -Butyloxy-zimtsäure | 154°, 185.5° | 31.5° |

¹⁾ R. Stoermer, B. 44, 639 [1911].

²⁾ Chem. Krystallographie d. Flüssigkeiten, Leipzig 1924.

³⁾ Vorländer, Krystall.-flüssig. Substanzen, F. Enke, 1908, S. 44.