

7.5 g Diphenyl-acetonitril wurden zu aus 15 g Brombenzol dargestelltem Grignard-Reagens in kleinen Anteilen gegeben. Nach jeder Zugabe konnte nur eine schwache Reaktion festgestellt werden. Es wurde 1 Stde. erhitzt, mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt, unverzüglich die ätherische Schicht abgetrennt und die saure Schicht mit Äther ausgezogen. In diesem Stadium war kein in Salzsäure unlösliches Reaktionsprodukt vorhanden. Nach Stehenlassen über Nacht konnten aus der sauren Schicht 2 g Phenyl-desoxy-benzoin vom Schmp. 135—136° isoliert werden. Die ätherische Schicht lieferte nach Entfernung von Diphenyl noch 1.5 g unverändertes Diphenyl-acetonitril sowie wenig Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril vom Schmp. 204—205°.

3.892 mg Sbst.: 12.43 mg CO₂, 1.810 mg H₂O.

C₂₆H₂₀N₂. Ber. C 87.0, H 5.2. Gef. C 87.1, H 5.2.

Dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten danke ich für Gewährung einer Teaching Fellowship.

101. Alex. McKenzie und Alex. Ritchie: Die isomeren Diphenyl-dimethyl-bernsteinsäuren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, St. Andrews Universität, Dundee, Schottland.]

(Eingegangen am 20. Januar 1938.)

Die optisch inaktiven *symm.* Diphenyl-bernsteinsäuren (α - und β -Form) sind schon lange bekannt, und man nahm auf Grund einer Untersuchung über die relative Beständigkeit ihrer Anhydride an, daß die α -Säure die *racem.* und die β -Säure die *meso*-Form sei¹⁾. Diese Annahme wurde bewiesen durch Aufspaltung der α -Säure, welche den niedrigeren Schmelzpunkt von beiden besitzt, in die optisch aktiven Antimeren, während das gleiche bei der β -Säure nicht gelang²⁾. Bei den isomeren Dibrombernsteinsäuren ist die niedriger schmelzende *iso*-Säure, dargestellt durch Bromierung von Maleinsäure, spaltbar, die aus der Fumarsäure erhaltene isomere Säure dagegen nicht³⁾. Ähnliche Verhältnisse gelten für die isomeren Dimethyl-bernsteinsäuren⁴⁾ und die isomeren α, α' -Dimethyl-adipinsäuren⁵⁾.

Es sei daran erinnert, daß die Entdeckung der Spaltbarkeit der α -Diphenylbernsteinsäure eine Folge der Beobachtung war, daß bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf (—)-Phenyl-chlor-essigsäure sich (+)-Diphenylbernsteinsäure in fast optischer Reinheit unter den Reaktionsprodukten fand⁶⁾.



¹⁾ Anschütz u. Bendix, A. **259**, 99 [1890].

²⁾ H. Wren u. C. J. Still, Journ. chem. Soc. London **107**, 444 [1915].

³⁾ McKenzie, Journ. chem. Soc. London **101**, 1196 [1912].

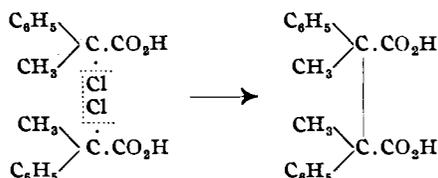
⁴⁾ A. Werner u. M. Basyrin, B. **46**, 3229 [1913].

⁵⁾ W. A. Noyes u. L. P. Kyriakides, Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1057 [1910].

⁶⁾ McKenzie, Drew u. Martin, Journ. chem. Soc. London **107**, 32 [1915].

Wesentlich bei dieser Synthese war, daß die optische Aktivität mit der Entfernung des Halogenatoms nicht verschwand. Aus den Produkten der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *racem.* Phenyl-chlor-essigsäure wurden die *racem.* α - und die *meso*- β -Diphenylbernsteinsäure isoliert.

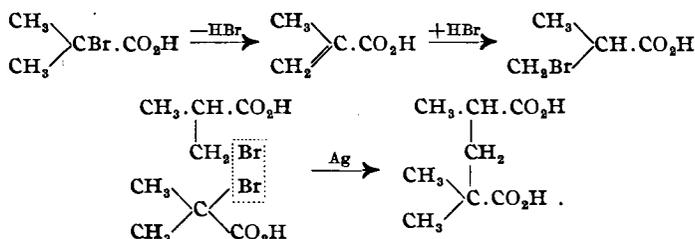
Nun besitzt die durch Umsetzung von Atrolactinsäure mit Thionylchlorid dargestellte α -Phenyl- α -chlor-propionsäure ein besonders leicht bewegliches Chloratom. Von dessen leichter Ersetzbarkeit durch die OH-Gruppe wurde bei der wechselseitigen Umwandlung der optisch aktiven Atrolactinsäuren mittels Waldenscher Umkehrung Gebrauch gemacht⁷⁾. Entsprechend wurde jetzt *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure mit Äthylmagnesiumbromid umgesetzt, um die folgende Synthese durchzuführen:



Die so entstandene Säure schmolz unter Gasentwicklung bei 197—198°; dabei war Anhydridbildung eingetreten, denn die wiedererstartete Substanz schmolz bei 159—160°. Auf Grund dieser Beobachtungen bezeichnen wir die synthetische Säure vorläufig als *racem. symm.* α -Diphenyl-dimethyl-bernsteinsäure, obwohl die Aufspaltung in ihre Antimeren bis jetzt noch nicht versucht wurde.

Wie bei der (—)-Phenyl-chlor-essigsäure blieb bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf (—)- α -Phenyl- α -chlor-propionsäure die optische Aktivität erhalten; es entstand eine rechtsdrehende Säure, welche jedoch nicht in optisch reiner Form isoliert werden konnte. Dies spricht auch dafür, daß die Säure vom Schmp. 197—198° die *racem.*-Form ist.

Außerdem wurde der Ersatz des Halogens in der *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure mittels Kupfers, Silbers und Natriums untersucht. In diesem Zusammenhang interessiert der Befund von K. Auwers und Victor Meyer⁸⁾, die durch Einwirkung von Silber auf α -Brom-isobuttersäure Tetramethyl-bernsteinsäure darstellten und gleichzeitig auch α, α' -Trimethyl-glutarsäure erhielten. Um dieses anomale Ergebnis zu erklären, nahmen sie folgenden Reaktionsmechanismus an:



Wir fanden beim Erhitzen von in Benzol gelöster *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure mit Kupfer auf dem Dampfbade als Reaktionsprodukt

⁷⁾ McKenzie u. Clough, Journ. chem. Soc. London **97**, 1016 [1910].

⁸⁾ B. **23**, 293 [1890]; vergl. Auwers, A. **292**, 220 [1896].

Wir halten die Bildung dieses Anhydrids für unwahrscheinlich, da es schwer erklärlich wäre, wie ein substituiertes Glutarsäure-anhydrid bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf α -Phenyl- α -chlor-propionsäure hätte entstehen können. Nach aller Wahrscheinlichkeit ist es deshalb gerechtfertigt, das Produkt der Kupfereinwirkung für Diphenyldimethyl-bernsteinsäure-anhydrid zu halten. Möglicherweise ist bei den Synthesen von Schlenk und Bergmann eine Umlagerung erfolgt, und ihre Verbindungen waren die *asymm.* Säuren $(C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Bei der Einwirkung von Silber auf *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure wurde eine Säure erhalten, die bei 197—199° ohne Wasserabspaltung schmolz. Da bei symmetrisch gebauten disubstituierten Bernsteinsäuren die *meso*-Formen erfahrungsgemäß stabiler sind als die *racem.*-Formen, bezeichnen wir die Säure vom Schmp. 197—199° als *meso-symm.* Diphenyl-dimethyl-bernsteinsäure (β -Form).

Die Einwirkung von Natrium auf *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure verursachte die Abspaltung eines Moleküls Chlorwasserstoff unter Bildung von atropasäurem Natrium.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure.

Aus 23.6 g Bromäthyl dargestelltes Grignard-Reagens (4 Mol.) wurde allmählich einer gekühlten ätherischen Lösung von 10 g *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure (1 Mol.) zugefügt. Nach 2-stdg. Erhitzen, Zersetzen mit Eis und verd. Schwefelsäure lieferte die ätherische Lösung 9 g eines gelben Öls, das beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther (Sdp. 80—100°) aber nur 0.5 g Krystalle lieferte. Diese wurden in heißer Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. *racem. symm.* Diphenyl-dimethyl-bernsteinsäure (α -Form) schmilzt unter Gasentwicklung bei 197—198°. Beim Schmelzen erfolgt Anhydridbildung.

0.0443 g Sbst.: 0.1171 g CO₂, 0.0243 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.4, H 6.1. Gef. C 72.1, H 6.1.

racem. symm. Diphenyl-dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid (α -Form) krystallisiert aus Eisessig in Prismen vom Schmp. 159—160°.

0.0329 g Sbst.: 0.0932 g CO₂, 0.0167 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₃. Ber. C 77.1, H 5.8. Gef. C 77.3, H 5.7.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf (—)- α -Phenyl- α -chlor-propionsäure.

Aus 18 g Brombenzol dargestelltes Grignard-Reagens (4 Mol.) wurde allmählich einer gekühlten ätherischen Lösung von 5.3 g (—)- α -Phenyl- α -chlor-propionsäure (1 Mol.) vom Schmp. 71—72° zugesetzt. Nach 3-stdg. Erhitzen wurde mit Ammoniumchlorid und Ammoniak zersetzt. Die ätherische Lösung wurde abgetrennt, die ammoniakalische Schicht mit Äther ausgezogen, die wäßrige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterließ 3.8 g eines viscosen Öls, das 2-mal aus einem Gemisch von Petroläther (Sdp. 60—80°) und Benzol um-

krystallisiert, 1 g prismatische Nadeln vom unscharfen Schmp. 85—90° ergab. $[\alpha]_D^{15}$: +5.6° (c = 3.75 in Aceton). Das Öl aus den vereinigten Filtraten besaß eine höhere Drehung: $[\alpha]_D^{15}$: +38.8° (c = 5.8 in Aceton).

Einwirkung von Kupfer auf *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure.

Eine Lösung von 4 g *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure in 10 ccm Benzol wurde allmählich mit 2 g Naturkupfer C versetzt. Nach 6-stdg. Erhitzen auf dem Dampfbade, Verdünnen mit Äther und Abfiltrieren wurde aus dem Filtrat ein blaßgelbes Öl erhalten, das aus heißem Eisessig 3-mal umkrystallisiert wurde. Es blieben 0.2 g *racem. symm.* Diphenyl-dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid (α -Form), Schmp. 159—160°. Durch Kochen mit wäbr. alkohol. Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure entstand ein Niederschlag vom Schmp. 197—198° (unter Gasentwicklung), der mit der vorher durch Umsetzung der *racem.* Chlorsäure mit Äthylmagnesiumbromid erhaltenen Säure ohne Erniedrigung schmolz.

Einwirkung von Silber auf *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure.

Ein Gemisch von 5 g molekularem Silber¹⁰⁾ und 15 g Sand wurde portionsweise zu 5 g über ihren Schmelzpunkt 75—76° erhitzter *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure gegeben. Dann wurde 20 Stdn. auf 100° erhitzt und mit Äther ein viscoses Öl ausgezogen, das beim Verrühren mit Petroläther (Sdp. 60—80°) 2.2 g eines festen Körpers lieferte. Dieser schmolz nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 198—200°, nach 2 weiteren Krystallisationen aus dem gleichen Lösungsmittel fiel der Schmp. auf 134—137°; offenbar war unter dem Einfluß des Eisessigs das Anhydrid entstanden. Die Substanz wurde daher in heißer Kalilauge gelöst und die Säure bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure wieder ausgefällt. *meso-symm.* Diphenyl-dimethyl-bernsteinsäure (β -Form) bildet aus verd. Essigsäure Prismen, die ohne Gasentwicklung bei 197—199° schmelzen. Mit dem bei ungefähr der gleichen Temperatur schmelzenden α -Isomeren gemischt, erniedrigt sich der Schmp. auf etwa 173°.

3.808 mg Sbst.: 10.125 mg CO₂, 1.940 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.4, H 6.1. Gef. C 72.5, H 5.7.

Einwirkung von Natrium auf *racem.* α -Phenyl- α -chlor-propionsäure.

Eine Lösung von 1.8 g der *racem.* Säure in trockenem Äther wurde allmählich mit 1 g Natrium versetzt, wobei sich Wasserstoff entwickelte. Nach 10-stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde der Äther vertrieben, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Der dabei ausgefallte Niederschlag bildete aus Eisessig Prismen der Atropasäure vom Schmp. 105—106° und entfärbte Brom in Chloroform in der Kälte.

Wir danken dem Edinburgh Angus Club für die Gewährung einer Strathmore-Cobb Scholarship an den einen von uns (A. R.).

¹⁰⁾ Gomberg u. Cone, B. 39, 3274 [1906].