Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen;

von *H. Rupe*.

[IV. Abhandlung.]

(Eingelaufen am 22. November 1912.)

Die Menthylester der Acetyl- und Benzoylessigsäure und ihrer Abkömmlinge.

Von *Eduard Lenzinger*.

Acetessigsäurementhylester, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$.

Der Menthylester der Acetessigsäure wurde zuerst von Cohn und Tauss¹⁾ dargestellt, später von Lapworth und Hann²⁾, von Hilditch³⁾ wurde ihr Brucinsalz untersucht. Wir erhielten den Ester nach demselben Verfahren, indem 13 g Acetessigsäureäthylester mit 17 g Menthol während 4 Stunden auf 140—150° erwärmt wurden, wobei reichlich Alkoholdämpfe entwichen. Bei der Destillation unter 12 mm Druck ging die Hauptfraktion von 130—155° über, der reine Ester kochte unter 10 mm bei 154°. ⁴⁾ In Eiswasser erstarrt das Öl zu einer weißen Krystallmasse; löst man diese in wenig Alkohol auf und kühlt stark ab, so erhält man schöne silberglänzende Nadeln vom Schmelzp. 36°, sie sind in Alkalien ziemlich schwer löslich. Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid rasch eine rote, kaum blaustichige Färbung.

¹⁾ Cohn und Tauss, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 731 (1900).

²⁾ Lapworth und Hann, Journ. chem. Soc. **81**, 1499 (1902).

³⁾ Hilditch, Journ. chem. Soc. **99**, 224 (1911).

⁴⁾ Cohn u. Tauss geben an Siedep._{760 mm} = 145°. Dies dürfte aber ein Druckfehler sein.

Um die Größe und die Geschwindigkeit der Umlagerung von der Keto- zur Enolform festzustellen, wurden 10 prozentige Lösungen in Alkohol und in Benzol zu bestimmten Zeiten polarisiert, die erste Ablesung fand unmittelbar nach Auflösung statt:

Lösung in Benzol: $p = 10,02$, $d_4^{20} = 0,8855$.

	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
Ablesung sogleich nach Lösung	- 5,68°	- 64,02°
„ nach 1 Stunde	- 5,70	- 64,25
„ „ 19 Stunden	- 5,72	- 64,48
„ „ 68 „	- 5,79	- 65,46
„ „ 96 „	- 5,85	- 65,90

Lösung in Alkohol: $p = 9,88$, $d_4^{20} = 0,8222$.

	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
Ablesung sogleich nach Lösung	- 5,80°	- 71,39°
„ nach 45 Minuten	- 5,77	- 71,02
„ „ 90 „	- 5,75	- 70,77
„ „ 135 „	- 5,74	- 70,65
„ „ 180 „	- 5,73	- 70,52

Methylacetessigsäurementhylester.

Die Umsetzung des Methylacetessigsäureäthylesters mit Menthol erfolgt in etwa 5 Stunden bei 155°. Die neue Verbindung siedet unter 8 mm Druck bei 148—149°. Wasserhelles, farb- und geruchloses Öl. Eisenchlorid färbt in Alkohol in etwa einer Sekunde tief violett.

0,1858 g gaben 0,4826 CO₂ und 0,1735 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₂₀ O ₃	Gef.
C	70,81	70,84
H	10,31	10,45

Die Drehung in Benzollösung war von Anfang an konstant, sie änderte sich auch nach mehrtägigem Stehen nicht mehr.

Polarisation in Benzol: $p = 9,88$, $d_4^{20} = 0,8832$, $\alpha_D^{20} = - 5,55^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = - 63,59^\circ$, $[M]_D = - 161,6^\circ$.

$$d_4^{20} = 0,9697.$$

n	M _D	M _α	M _β	M _γ	M _{β-α}	M _{γ-α}	
n _D = 1,45733	70,80	70,49	71,39	72,45	1,086	1,798	Ber. f. Ketoform
n _α = 1,45436	71,85	71,50	72,68	73,40	1,130	1,875	„ „ Enolform
n _β = 1,46317	71,44	71,04	72,23	72,87	1,19	1,83	Gefunden ¹⁾
n _γ = 1,46797							

Äthylacetessigsäurementhylester.

Dieser Ester ist bereits von Mc. Kenzie²⁾ beschrieben worden. Klares, geruchloses, nicht erstarrendes Öl vom Siedep. 155° bei 8 mm Druck. Wird durch Eisenchlorid in Alkohol violett gefärbt.

Polarisation in Benzol: p = 9,94, d₄²⁰ = 0,8831, α_D²⁰ = - 5,29°, [α]_D²⁰ = - 60,26°, M_D = - 161,6°.

n-Propylacetessigsäurementhylester.

Die höher molekularen Acetessigester reagieren, wie unten noch gezeigt werden soll, nur wenig glatt bei der direkten Umsetzung mit Menthol. In solchen Fällen verfährt man am besten so, daß man vom Acetessigsäurementhylester ausgeht und dessen Natriumsalz mit Alkylhalogeniden in Wechselwirkung bringt.

Zu einer Lösung von 24 g Acetessigsäurementhylester und 2,3 g Natrium in 35 ccm absolutem Alkohol wurden 12,3 g n-Propylbromid langsam zutropfen gelassen, dann erwärmte man noch 4—5 Stunden auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der neutralen Reaktion gegen Curcumapapier. Hierauf wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und der Äther mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Der reine Ester zeigt unter 8 mm Druck den Siedep. 162°. Dickflüssiges, farbloses

¹⁾ Die Bestimmung der Refraktion der übrigen Menthylester wird den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden.

²⁾ Mc. Kenzie, Proceedings chem. Soc. 22, 61 (1906); Zentralbl. 1906, I, 1614.

Öl; die Ausbeute beträgt 22 g = 80 Proz. der Theorie. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung rotviolett.

0,1681 g gaben 0,4460 CO₂ und 0,1615 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₃₀ O ₃	Gef.
C	72,28	72,36
H	10,71	10,75

Polarisation in Benzol: $p = 10,03$, $d_4^{20} = 0,8820$, $\alpha_D^{20} = -5,07^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -57,27^\circ$, $M_D = -161,6$.

sec. Octylacetessigsäurementhylester.

12 g Acetessigsäurementhylester, 1,2 g Natrium, gelöst in 15 cem Alkohol, und 14 g sec. Octyljodid wurden, wie oben beschrieben, in Reaktion gebracht. Das Rohprodukt, ein rötliches Öl, konnte nicht ohne Zersetzung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert werden, doch ließ sich eine Destillation im Vakuum der Quecksilberluftpumpe¹⁾ ausführen. Die Fraktion, welche unter etwa $\frac{1}{10}$ mm Druck destillierte, ging nach mehrmals wiederholtem Fraktionieren konstant bei 139° über. Ölige, farblose Flüssigkeit von schwach fruchtartigem Geruche. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid in einigen Sekunden bräunlichrot gefärbt.

0,1723 g gaben 0,4733 CO₂ und 0,1742 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₄₀ O ₃	Gef.
C	74,93	74,92
H	11,44	11,31

Polarisation in Benzol: $p = 10,00$, $d_4^{20} = 0,8802$, $\alpha_D^{20} = -4,21^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -47,82^\circ$, $M_D = -168,5$.

¹⁾ Wir benützen die *Gaede-Pumpe*, zwischen Destillierkolben und Pumpe schalten wir eine kleine Vorlage ein, welche mit frisch ausgeglühter Holzkohle beschickt ist und in einem *Dewar-Gefäße* steht, das mit fester Kohlensäure und Aceton gefüllt ist, da wir leider flüssige Luft nicht bequem erhalten können. Da wir kein besonderes Vakuummeter besitzen, so messen wir die Drucke mit dem guten Manometer von Ubbelohde. Da das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Instrumentes gewöhnlich gleich hoch stand, so schätzten wir die Drucke, unter denen destilliert wurde, auf $\frac{1}{10}$ mm und weniger.

Phenylacetessigsäurementhylester.

Phenylacetessigester ist von W. Beckh¹⁾ dargestellt worden, indem er Essigester und Benzylcyanid mit Natriumäthylat zum Acetobenzylcyanid kondensierte und dieses Nitril über den Imidoäther in den Ester der Säure verwandelte. Wir verbesserten die letzte Phase der Synthese etwas, indem wir das Nitril nicht in Alkohol, sondern in Äther lösten und mit der berechneten Menge Alkohol versetzten, auch wurde der rohe Ester zur Entfernung von Phenylessigsäure gründlich mit Soda behandelt. Für den reinen Ester fanden wir den gleichen Siedepunkt wie Beckh: 145—147° unter 11 mm Druck.

10,3 g Phenylacetessigester erwärmten wir mit 8 g Menthol während 4—5 Stunden auf 140°. Da das Reaktionsprodukt nach dem Abdestillieren des unverbrauchten Menthols auch nach längerem Stehen in der Kälte nicht krystallisieren wollte, so destillierten wir es unter 10 mm Druck zwischen 204 und 210°, es ging als hellgelbes Öl über, das langsam fest wurde. Auf Ton gestrichen und aus wenig Methylalkohol umgelöst bekamen wir den Ester in schönen weißen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 69°. Wegen des hohen Siedepunktes unter vermindertem Drucke fanden wir es zweckmäßiger, die Destillation mit der Quecksilberluftpumpe auszuführen, nachdem vorher die leichter flüchtigen Verunreinigungen durch Erhitzen auf 175° Badtemperatur unter 11 mm entfernt worden waren. Unter etwa $\frac{1}{10}$ mm ging der Körper von 131—133° als schwach gelbliches Öl über, beim Animpfen erstarrte es sogleich zu weißen Krystallen. Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, außer in Methylalkohol. Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid sogleich rein violett gefärbt.

0,1531 g gaben 0,4266 CO₂ und 0,1253 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₂₈ O ₃	Gef.
C	75,90	75,99
H	8,92	9,15

¹⁾ Beckh, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3160 (1898).

Eine frisch bereitete Lösung dieses Esters in Benzol ist *rechtsdrehend*, die Drehung geht aber sehr rasch zurück, passiert zwischen der 6. und 7. Stunde die 0-Linie und wird nunmehr anfangs noch ziemlich rasch, allmählich langsamer, *linksdrehend* bis nach 10 Tagen die Drehung konstant geworden ist.

$p = 10,035$, $d_4^{20} = 0,8881$. Sofortige Ablesung: $\alpha_D^{20} = + 1,70^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = + 19,07^\circ$.

Nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
2	+ 0,91°	+ 10,21°	47	- 3,25°	- 36,46°
4	+ 0,41	+ 4,60	56	- 3,58	- 40,17
7	- 0,21	- 2,36	71	- 4,04	- 45,33
10,5	- 0,68	- 7,63	80	- 4,25	- 47,69
23	- 1,90	- 21,32	147,5	- 5,20	- 58,34
30	- 2,39	- 26,82	241	- 6,02	- 67,55
33,5	- 2,60	- 29,17	Konst. Drehung: $[\alpha]_D^{20} = - 67,55$		

Bei einem zweiten Versuch war die erste Rechtsdrehung in Benzol etwas größer, dafür aber verlief die Änderung der Drehung viel langsamer, so daß die konstante Linksdrehung, die mit der des ersten Versuches gut übereinstimmt, erst nach 67 Tagen erreicht war.

$p = 10,04$, $d_4^{20} = 0,8882$. Sofortige Ablesung: $\alpha_D^{20} = + 2,56^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = + 28,70^\circ$.

Nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
80	- 2,24°	- 25,11°	464	- 5,41°	- 60,66°
104	- 2,79	- 31,28	628	- 5,54	- 62,11
144	- 3,43	- 38,46	800	- 5,79	- 64,92
245	- 4,41	- 49,44	1303	- 5,89	- 66,04
319	- 4,77	- 53,48	1615	- 5,99	- 67,16

Konstante Drehung: $[\alpha]_D^{20} = - 67,16^\circ$.

In *alkoholischer* Lösung war der Körper von Anfang an *linksdrehend*, enthielt also weit mehr Enolform, die konstante Drehung wurde hier bedeutend rascher erreicht.

$p = 10,01$, $d_4^{20} = 0,8090$. Sofortige Ablesung: $\alpha_D^{20} = - 2,29^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = - 28,27^\circ$.

Nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
2	- 3,07°	- 37,90°	12	- 4,98°	- 61,47°
5	- 4,00	- 49,37	24	- 5,31	- 65,54
9	- 4,70	- 58,01	47	- 5,44	- 67,15

Konstante Drehung: $[\alpha]_D^{20} = - 67,15^\circ$.

Da die Bildung der Menthylester aus den Äthylestern durch Erwärmen mit Menthol zweifellos eine umkehrbare Reaktion ist, so sollte versucht werden, zu einem optisch aktiven Derivate des Acetessigsäureäthylesters zu gelangen. Zu diesem Behufe erhitzen wir Phenylacetessigsäurementhylester mit einem großem Überschuß von Alkohol im Rohr während 3 Stunden auf 160°. Das Reaktionsprodukt unterwarfen wir einer sorgfältigen fraktionierten Destillation. Wir erhielten in der Tat schließlich eine kleine, unter 8 mm bei 136—138° siedende Fraktion, welche eine schwache Rechtsdrehung zeigte, in 10 prozentiger Lösung $\alpha_D = + 0,04$ bis 0,05°. Es scheint uns wahrscheinlich, daß hier optisch-aktiver Phenylacetessigsäureäthylester vorlag, dem Siedepunkt nach konnte ihm unveränderter Menthylester nicht mehr beigegeben sein, eher noch etwas Menthol.

Die Versuche, Phenylacetessigsäurementhylester auf die gebräuchliche Art zu alkylieren, mißlangen. Es scheint, daß der Ester schon beim Erwärmen mit alkoholischer Natriumlösung vollständig verseift wird, da gewöhnlich bloß Menthol als Reaktionsprodukt erhalten wurde.

Benzylacetessigsäurementhylester.

(α -Acetylhydrozimtsäurementhylester.)

22 g Benzylacetessigsäureäthylester wurden mit 17 g Menthol auf 155° erwärmt, nach 4 Stunden war die Umsetzung beendet. Das nach dem Abdestillieren des überschüssigen Menthols unter vermindertem Drucke gewonnene Rohprodukt wurde beim Stehen im Kirschschrank über Nacht fast vollständig fest, es wurde unter Eiskühlung durch Absaugen von öligen Teilen befreit und auf Ton getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgte durch öfteres Umlösen in Petroläther und Abkühlen in Eis. Man erhält den Ester schließlich vom konstanten Schmelzpunkt 68°. Er bildet weiße Nadeln von fruchtartigem Geruche, in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht lös-

lich. In Alkohol wird durch Eisenchlorid zunächst ein reines Gelb erzeugt, beim Stehen verblaßt es zu einem Graugelb.

0,1825 g gaben 0,5098 CO₂ und 0,1529 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₃₀ O ₃	Gef.
C	76,32	76,19
H	9,16	9,37

Polarisation: $p = 10,60$, $d_4^{20} = 0,8884$, $\alpha_D^{20} = -9,51^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -106,97$, $[M]_D = -353,2$.

Dibenzylacetessigsäurementhylester,

Zu einer mit Eis gekühlten Mischung von 10 g Benzylacetessigsäurementhylester, 8 g Benzylbromid und 15 ccm Alkohol gab man langsam portionenweise eine Lösung von 0,7 g Natrium in 15 ccm Alkohol. Die Umsetzung verläuft glatt unter spontaner Erwärmung, zum Schlusse stellte man noch für eine Stunde auf das kochende Wasserbad. Das wie üblich verarbeitete Produkt (unveränderter Monobenzylester wurde durch Waschen mit eiskalter, verdünnter Natronlauge entfernt) stellte zuerst ein dickes Öl vor, das auch nach wochenlangem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Als man jedoch eine Lösung in Alkohol langsam verdunsten ließ, erhielt man wohlausgebildete Krystalle; mit diesen angeimpft erstarrte die Hauptmenge des Öles rasch. Ausbeute 13 g. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper schöne weiße Nadeln vom Schmelzpt. 70°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien, ausgenommen in kaltem Äthylalkohol. Eisenchlorid färbt eine alkoholische Lösung kaum.

0,1656 g gaben 0,4846 CO₂ und 0,1346 H₂O.

0,1694 g „ 0,4956 CO₂ „ 0,1353 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₃₈ O ₃	Gef.
C	79,95	79,81 79,79
H	8,63	9,09 8,93

Polarisation: $p = 9,99$, $d_4^{20} = 0,8906$, $\alpha_D^{20} = -2,25^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -25,28^\circ$, $[M]_D = -106,2$.

Phenäthylacetessigsäurementhylester,

Zu einer Lösung von 1,6 g Natrium in 25 ccm Alkohol wurden unter guter Kühlung 9 g Acetessigester und darauf 13 g Phenyläthylbromid gegeben. Die Reaktion trat erst nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade ein, nach 4 Stunden war die Umsetzung beendet. Der rohe *Phenäthylacetessigsäureäthylester* destillierte zunächst unter 12 mm von 160—174° über, nach wiederholtem Fraktionieren bildet der Körper ein unter 12 mm Druck bei 171° siedendes, stark lichtbrechendes, dickliches Öl von angenehmem Rosengeruche.

0,1843 g gaben 0,4848 CO₂ und 0,1307 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₈ O ₃	Gef.
C	71,75	71,74
H	7,75	7,93

Die Erwartung jedoch, daß aus diesem Ester durch Erhitzen mit Menthol der Menthylester zu gewinnen sei, wurde nicht erfüllt. Diese Umsetzung verläuft zwischen 140 und 200° offenbar so langsam, daß stets der unveränderte Äthylester fast vollkommen zurückerhalten wurde. Doch führte die direkte Substitution der Phenäthylgruppe nach dem üblichen Verfahren zum Ziele.

Die Verbindung war nach dem Entfernen des überschüssigen Bromides durch Erwärmen auf 130° unter vermindertem Drucke ein Öl, welches nicht zum Festwerden zu bringen war. Es wurde deshalb im Hochvakuum destilliert; aus 34 g Acetessigsäurementhylester und 25 g Phenäthylbromid erhielt man 25 g einer von 140—144° übergehenden Fraktion, die schließlich unter etwa 1/10 mm Druck bei 143° destillierte. Farb- und geruchloses Öl, seine Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid rein violett gefärbt.

0,1525 g gaben 0,4293 CO₂ und 0,1293 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₃₂ O ₃	Gef.
C	76,69	76,77
H	9,37	9,48

Polarisation in Benzol: $p = 9,97$, $d_4^{20} = 0,8871$, $\alpha_D^{20} = -4,57^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -51,64^\circ$, $[M]_D = -177,8$.
 Polarisation in Alkohol: $p = 10,05$, $d_4^{20} = 0,8097$, $\alpha_D^{20} = -4,38^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -53,79^\circ$, $[M]_D = -185,1$.

Phenylpropylacetessigsäurementhylester,

12 g Acetessigsäurementhylester, 1,2 g Natrium und 10 g Phenylpropylbromid wurden in 15 ccm Alkohol während 4 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Das wie üblich gereinigte Produkt wurde unter $1/10$ mm Druck fraktioniert. Es ging konstant bei 157° über als wasserhelle, dicke Flüssigkeit von schwachem Estergeruch. Die FeCl_3 -Färbung ist wie die des Phenäthylderivates.

0,1683 g gaben 0,4749 CO_2 und 0,1420 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_3$	Gef.
C	77,04	76,96
H	9,56	9,44

Polarisation in Benzol: $p = 10,00$, $d_4^{20} = 0,8869$, $\alpha_D^{20} = -4,03^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -45,44^\circ$, $[M]_D = -162,8$.
 Polarisation in Alkohol: $p = 9,98$, $d_4^{20} = 0,8078$, $\alpha_D^{20} = -3,95^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -48,99^\circ$, $[M]_D = -175,5$.

Versuch zur Einführung der *Cyclohexan*gruppe in den Acetessigsäurementhylester.

Cyclohexylbromid stellten wir nach den Angaben von Freundler¹⁾ dar aus käuflichem Cyclohexanol. Ausbeute 70 Proz. der Theorie. Siedep.₁₉ = 60° . Was dieser Autor schon beim Arbeiten mit Natriumacetessigsäureäthylester beobachtete, fanden wir leider auch beim Menthylester bestätigt: Cyclohexylbromid ist mit derartigen Natriumverbindungen kaum in Reaktion zu bringen.

¹⁾ Freundler, Compt. rend. 141, 593 (1905); Zentralhl. 1905, II, 1429.

Allylacetessigsäurementhylester.

16 g Acetessigsäurementhylester, 1,5 g Natrium und 10 g Allylbromid in Alkohol. Die Reaktion ist nach einstündigem Erwärmen beendet. Der reine Ester destilliert unter 13 mm zwischen 169 und 171°. Farbloses Öl von eigentümlichem, an Allylbromid erinnerndem Geruch. Ausbeute: 15 g. Eisenchloridfärbung der alkoholischen Lösung ist bordeauxrot.

0,1586 g gaben 0,4236 CO₂ und 0,1473 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₈ O ₃	Gef.
C	72,80	72,84
H	10,07	10,39

Polarisation in Benzol: $p = 10,03$, $d_4^{20} = 0,8832$, $\alpha_D^{20} = -5,16^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -58,27$, $[M]_D = -163,3$.

Styrylacetessigsäurementhylester,

12 g Acetessigsäurementhylester, 1,2 g Natrium, 20 ccm Alkohol und 10 g Styrylbromid (Cinnamylbromid) 2 Stunden am Wasserbade erwärmen. Das Rohprodukt war nicht zum Krystallisieren zu bringen; da eine Destillation ausgeschlossen war, wurde das Öl durch Behandeln mit Wasserdampf von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, in Äther aufgenommen, über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers noch einige Zeit unter vermindertem Druck bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Wie die Analyse zeigt, war die Verbindung annähernd rein, es ist sehr wahrscheinlich, daß der ganz reine Körper eine etwas größere Drehung besitzt. Eisenchlorid färbt in Alkohol bordeauxrot.

0,1445 g gaben 0,4063 CO₂ und 0,1190 H₂O.

0,1519 g „ 0,4276 CO₂ „ 0,1246 H₂O.

	Ber. für C ₂₈ H ₃₂ O ₃	Gef.
C	77,48	76,69 76,77
H	9,05	9,21 9,18

Polarisation in Benzol: $p = 9,98$, $d_4^{20} = 0,8880$, $\alpha_D^{20} = -3,66^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -41,31$, $[M]_D = -147,2$.

Benzylidenacetessigsäurementhylester,

Lapworth und Hann¹⁾, welche diese Verbindung durch Kondensation von Acetessigester mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin darstellten, geben für sie die verhältnismäßig sehr kleine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -10,0^\circ$ an (etwa zweiprozentige Lösung in Benzol).

Wir gewannen den Ester auf dieselbe Weise, er bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße linsenförmige Blättchen, die bei 133° schmelzen.

Polarisation in Benzol: $p = 9,96$, $d_4^{20} = 0,8889$, $\alpha_D = -0,99^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -11,18^\circ$, $[M]_D = -36,7^\circ$.

Benzoylessigsäurementhylester, C₆H₅COCH₂COOC₁₀H₁₉.

Benzoylessigsäureäthylester stellt man nach unseren Erfahrungen am besten nach der schönen Methode von Claisen²⁾ dar. Bei den Versuchen, aus dem Äthylester durch Erwärmen mit Menthol den Menthylester zu gewinnen, stießen wir anfangs auf Schwierigkeiten; läßt man die Reaktion sich bei $150-160^\circ$ vollziehen, so erhält man einen gelben Körper vom Schmelzp. 172° , die Dehydrobenzoylessigsäure. Es gelang auch nicht, die gesuchte Verbindung durch Kondensation von Essigsäurementhylester mit Benzoesäureester und Natrium oder aus Acetessigsäurementhylester und Benzoylchlorid zu erhalten.

Schließlich zeigte es sich, daß die Temperatur, bei der sich Benzoylessigester mit Menthol umsetzt, viel tiefer liegt als beim Acetessigester, nämlich bei 120° . Nach vierstündigem Erwärmen bei dieser Temperatur destilliert man überschüssiges Menthol unter vermindertem Druck ab, das zurückbleibende Öl erstarrt dann bald. Man saugt unter Kühlung ab, streicht auf Ton und

¹⁾ Lapworth und Hann, Journ. chem. Soc. **1904**, 55.

²⁾ Claisen, diese Annalen **291**, 70 (1896).

reinigt die noch immer mentholhaltigen Krystalle, die in allen Lösungsmitteln leicht löslich sind, indem man sie in wenig Alkohol aufnimmt und unter Eiskühlung zur Ausscheidung bringt. Diese Operation muß fünf- bis sechsmal wiederholt werden, bis der Körper rein ist, die Ausbeuten lassen deswegen zu wünschen übrig. Benzoylessigsäurementhylester bildet kleine, wollig verfilzte Nadeln, die bei 41° schmelzen. In Alkalien sind sie nur schwer löslich, in alkoholischer Lösung entsteht nach wenigen Sekunden mit Eisenchlorid die tiefrote Färbung.

0,1798 g gaben 0,4974 CO_2 und 0,1424 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$	Gef.
C	75,45	75,45
H	8,67	8,86

Polarisation in Benzol: $p = 10,04$, $d_D^{20} = 0,8906$.

Sofortige Ablesung: $\alpha_D^{20} = -4,95^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -55,36$.

Nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
1	- 5,22°	- 58,38°	9	- 5,65°	- 63,19°
3	- 5,52	- 61,74	23	- 5,71	- 63,86
5	- 5,59	- 62,52	50	- 5,72	- 63,97
7	- 5,64	- 63,08	Konst. Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -63,97$		

Polarisation in Alkohol: $p = 9,93$, $d_D^{20} = 0,8270$.

Sofortige Ablesung: $\alpha_D^{20} = -4,63^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -56,41$.

Nach Stunden	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
$\frac{3}{4}$	- 4,65°	- 56,65°
3	- 4,66	- 56,77
6	- 4,67	- 56,89

Konstante Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -56,89$.

Semicarbazon. 6 g des Menthylesters, eine konzentriert wäßrige Lösung von 2,3 g Semicarbazidchlorhydrat, 1,6 g Kaliumacetat und Alkohol bis zur Lösung. Nach einigem Stehen fällt das Semicarbazon in weißen glänzenden Blättchen aus, aus Alkohol umkrystallisiert: Schmelzpt. 163° .

0,1724 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 18° und 740,5 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$	Gef.
N	11,72	11,62

Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Äther, Eisessig und Benzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

Methylbenzoylessigsäurementhylester.

Die Umsetzung der Derivate des Benzoylessigsäureäthylesters mit Menthol verläuft so träge, daß sie nicht durchführbar war; eine Ausnahme macht allein der Phenylbenzoylessigester. In allen anderen Fällen wurde deshalb die in den Ester einzuführende neue Gruppe vermittelt ihrer Halogenverbindung mit der Natriumverbindung des Esters in Wechselwirkung gebracht.

0,7 g Natrium, 15 ccm Alkohol, 10 g Benzoylessigsäurementhylester und 7 g Jodmethyl. Die Reaktion ist nach 4 Stunden beendet. Das Rohprodukt ist ein dickes Öl, nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte beginnt die Ausscheidung von Krystallen, allmählich wird die ganze Masse fest. Aus Methylalkohol, in welchem die Verbindung nicht so sehr leicht löslich ist, wie in den übrigen Lösungsmitteln, krystallisiert sie in schönen, großen (hexagonalen?) Krystallen vom Schmelzp. 68° . Eisenchlorid gibt in Alkohol bloß die gelbe Farbe dieses Reagens, beim Stehen wird daraus ein Graugelb.

0,1585 g gaben 0,4414 CO_2 und 0,1283 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_3$	Gef.
C	75,90	75,95
H	8,92	9,05

Polarisation in Alkohol: $p = 10,03$, $d_D^{20} = 0,8086$, $\alpha_D^{20} = -4,68''$,
 $[\alpha]_D^{20} = -57,73^{\circ}$, $[M]_D = -182,6$.

Äthylbenzoylessigsäurementhylester.

10 g Benzoylessigsäurementhylester, 0,7 g Natrium, 4 g Bromäthyl und 12 ccm Alkohol. Zur Beendigung der Reaktion ist auch hier vierstündiges Erwärmen nötig. Der neue Ester ist ein nicht ganz leichtflüssiges Öl von schwachem Mentholgeruch, unter 10 mm Druck siedet er bei 208° . Die Lösung in Alkohol färbt sich auf Eisenchlorid-Zusatz allmählich braunrot.

0,1617 g gaben 0,4525 CO₂ und 0,1336 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₃₀ O ₃	Gef.
C	76,31	76,32
H	9,15	9,24

Polarisation in *Alkohol*: $p = 9,92$, $d_4^{20} = 0,8084$, $\alpha_D^{20} = -4,48^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -55,86^\circ$, $M_D = -184,5$.

Polarisation in *Benzol*: $p = 9,98$, $d_4^{20} = 0,8879$, $\alpha_D^{20} = -4,81^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -54,27^\circ$, $M_D = -179,2$.

n-Propylbenzoylessigsäurementhylester.

20 g Benzoylessigsäurementhylester, 10 g *n*-Propylbromid, 1,4 g Natrium in Alkohol. Das erhaltene Öl ließ sich nicht destillieren, auch im Vakuum der Quecksilberluftpumpe trat bei 180° Badtemperatur vollkommene Zersetzung ein. Es wurde deshalb mit Wasserdampf zur Entfernung flüchtiger Substanzen behandelt, in Äther aufgenommen, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers durch Erwärmen auf 110° im Vakuum vollständig von Feuchtigkeit befreit. Auf solche Weise wurde der Ester, ein fast farbloses Öl, ganz rein erhalten. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rasch violettrot gefärbt.

0,1717 g gaben 0,4826 CO₂ und 0,1437 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₃₂ O ₃	Gef.
C	76,69	76,66
H	9,37	9,36

Polarisation in *Alkohol*: $p = 9,998$, $d_4^{20} = 0,8082$, $\alpha_D^{20} = -4,23^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -52,35^\circ$, $M_D = -180,2^\circ$.

Phenylbenzoylessigsäurementhylester.

Zur Darstellung des Phenylbenzoylessigsäureäthylesters folgten wir den Angaben von Walther und Schickler¹⁾, nach welchen Benzoesäureester mit Benzylcyanid mit Hilfe von Natriumäthylat zum Benzoylbenzonitril kondensiert und dieses über den Imidoäther in den gewünschten Ketosäureester verwandelt wird. 9 g Phenylbenzoylessigester und 6 g Menthol wurden im Öl-

¹⁾ Walther u. Schickler, Journ. prakt. Chem. 55, 308 (1897).

bade 5 Stunden lang auf 160—165° erwärmt, das Reaktionsprodukt blieb über Nacht sich selbst überlassen; nach dieser Zeit war die Masse fest geworden, sie wurde auf Ton gestrichen und dann mehrfach aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße, seidenglänzende, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 116°, leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Äthyl- und Methylalkohol und Eisessig. Die Benzollösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, ebenso wird eine alkoholische Lösung nur gelb gefärbt (beim Stehen geht die Farbe in grünlichgelb über), nur eine Ätherlösung wird mit diesem Reagens allmählich tief rot gefärbt.

0,1564 g gaben 0,4554 CO₂ und 0,1150 H₂O.

	Ber. für C ₂₅ H ₃₀ O ₃	Gef.
C	79,32	79,41
H	7,99	8,22

Polarisation in *Benzol*: $p = 9,97$, $d_4^{20} = 0,8917$, $\alpha_D^{20} = +1,79^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +20,14^\circ$, $[M]_D = +76,2$. Der Ester ändert in Benzollösung seine Rechtsdrehung nicht, nach 125 Stunden wurde dieselbe Ablesung gefunden.

Polarisation in *Alkohol*: $p = 1,25$, $d_4^{20} = 0,7948$.

Sofortige Ablesung: $\alpha_D^{20} = -0,12^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -12,12^\circ$.

Nach 2 Stunden $\alpha_D^{20} = -0,16^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -16,15^\circ$

„ 17 „ „ = -0,39 „ = -39,38

„ 25 „ „ = -0,45 „ = -45,44

„ 89 „ „ = -0,62 „ = -62,60

Konstante Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -62,60$. Wegen der geringen Löslichkeit in Alkohol konnte nur in sehr verdünnter Lösung polarisiert werden.

Benzylbenzoylessigsäurementhylester.

Als eine alkoholische Lösung von 9 g Benzoylessigsäurementhylester, 4 g Benzylchlorid und 0,7 g Natrium mehrere Stunden bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt worden war, erstarrte das Gemisch nach dem Erkalten vollständig zu einer weißen Krystallmasse. Nach der wie gewöhnlich vorgenommenen Aufarbeitung erhielt man den Ester nach dem Umkrystallisieren aus heißem Gasolin in prachtvollen, mehrere Zenti-

meter langen weißen Nadeln vom Schmelzpt. 117° . Leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und in Gasolin. FeCl_3 färbt die alkoholische Lösung nicht.

0,1968 g gaben 0,5731 CO_2 und 0,1481 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_3$	Gef.
C	79,54	79,42
H	8,22	8,42

Polarisation in Benzol: $p = 10,03$, $d_4^{20} = 0,8912$, $\alpha_D^{20} = -5,44^{\circ}$,
 $[\alpha]_D^{20} = -60,83^{\circ}$, $M_D^{20} = -238,4$.

Diese Drehung bleibt nach mehrtägiger Beobachtung ganz konstant.

Phenäthylbenzoylessigsäurementhylester,

Die Reaktion zwischen 10 g Benzoylessigsäurementhylester, 7 g Phenäthylbromid und 0,8 g Natrium in Alkohol war nach vierstündigem Erwärmen zu Ende. Das rohe Öl, das durch Behandeln mit Wasserdampf von flüchtigen Beimengungen befreit worden war, begann nach längerem Stehen in der Kälte fest zu werden. Der Ester bildet aus Alkohol umkrystallisiert weiße prismatische Blättchen von schwachem Blumengeruche, sie schmelzen bei 77° . Sie sind, ausgenommen in Alkohol, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

0,1107 g gaben 0,3233 CO_2 und 0,0840 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_3$	Gef.
C	79,75	79,65
H	8,43	8,49

Polarisation in Benzol: $p = 9,95$, $d_4^{20} = 0,8902$, $\alpha_D^{20} = -5,02^{\circ}$,
 $[\alpha]_D^{20} = -56,70^{\circ}$, $M_D^{20} = -230,3$.

Phenylpropylbenzoylessigsäurementhylester,

Während 5 Stunden werden 10 g Benzoylessigsäurementhylester, 7 g Phenylpropylbromid und 0,7 g Natrium

in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Das sirupdicke, ölige Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt, es wurde nicht fest und ließ sich auch nicht destillieren.

0,1636 g gaben 0,4778 CO₂ und 0,1273 H₂O.

	Ber. für C ₂₈ H ₃₆ O ₃	Gef.
C	79,95	79,65
H	8,63	8,70

Polarisation in Benzol: $p = 9,98$, $d_4^{20} = 0,8888$, $\alpha_D^{20} = -3,90^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -43,97^\circ$, $M_D = -184,8^\circ$.

Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid tief braunrot gefärbt.

Allylbenzoylessigsäurementhylester.

Auf eine Lösung von 13,5 g Benzoylessigsäurementhylester und 0,8 g Natrium in Alkohol wirken 6 g Allylbromid schon in der Kälte lebhaft ein, so daß nur noch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade nötig ist. Das nicht krystallisierende, wie oben gereinigte Öl (farb- und geruchlos, ziemlich dickflüssig) war vollkommen rein. Erst nach mehreren Monaten erstarrte es zu glänzenden, weißen, leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 53° . Wird in Alkohol durch Eisenchlorid violettrot gefärbt.

0,1632 g gaben 0,4605 CO₂ und 0,1307 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₃₀ O ₃	Gef.
C	77,14	76,96
H	8,83	8,96

Polarisation in Benzol: $p = 9,99$, $d_4^{20} = 0,8882$, $\alpha_D^{20} = -4,56^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -51,40^\circ$, $M_D = -175,9$.

Styrylbenzoylessigsäurementhylester,

Styrylbromid (9 g) reagierte lebhaft schon in der Kälte mit einer Lösung von 10 g Benzoylessigsäurementhylester und 0,7 g Natrium in wenig Alkohol. Nach kurzem Stehen verwandelte sich der ganze Inhalt des

Kolbens in einen weißen Krystallbrei. Die abgesogene, mit Wasser gewaschene Masse lieferte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzp. 82—93°.

0,1630 g gaben 0,4821 CO₂ und 0,1218 H₂O.

0,1790 g „ 0,5274 CO₂ „ 0,1353 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₃₄ O ₃	Gef.
C	80,33	80,66 80,36
H	8,19	8,36 8,46

Polarisation in Benzol: $p = 9,96$, $d_4^{20} = 0,8908$, $\alpha_D^{20} = -4,27^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -48,10^\circ$.

Der unscharfe Schmelzpunkt sowohl als die auffallende Drehung machten es wahrscheinlich, daß die Substanz nicht einheitlich, sondern ein Gemisch zweier Ester sei. In der Tat ist die asymmetrisch aufgebaute Styrylbenzoylessigsäure durch die Veresterung mit Menthol in die Ester der beiden optischen Antipoden gespalten worden. Zur Trennung wurde das Gemisch mit etwas kaltem Gasolin mehrere Minuten kräftig durchgeschüttelt, dann wurde abgesogen und der Rückstand auf dieselbe Weise mit Gasolin behandelt, bis sein Schmelzpunkt ein konstanter war (fünf- bis sechsmal). Der in Gasolin schwerer lösliche Teil bildete weiße Nadeln vom Schmelzp. 102—103°.

Polarisation in Benzol: $p = 9,97$, $d_4^{20} = 0,8907$, $\alpha_D^{20} = -7,70^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -86,66^\circ$, $M_D = -362,5^\circ$.

Wir haben es bei dem stark linksdrehenden Ester vom Schmelzp. 102—103° zweifellos mit dem Menthylester der links-Säure zu tun. Der nach dem Verdunsten des Gasolinfiltrates zurückbleibende Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 77°. Seine bedeutend geringere optische Drehung kennzeichnet ihn als den Menthylester der rechts-Säure.

Polarisation in Benzol: $p = 9,95$, $d_4^{20} = 0,8906$, $\alpha_D^{20} = -2,30^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -25,95^\circ$, $M_D = -108,5^\circ$.

Beide Ester werden durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nicht gefärbt, sind also reine Ketoformen!

Benzylidenbenzoylessigsäurementhylester,

In eine durch Kältemischung gut gekühlte Lösung von 3,6 g Benzaldehyd in 10 g Benzoylessigsäurementhylester gibt man allmählich 0,5 g Piperidin und läßt unter Kühlung stehen. Bald werden Wassertröpfchen sichtbar und nach einiger Zeit setzen sich die ersten Anteile des Kondensationsproduktes an den Gefäßwänden ab. Die Reaktion verläuft indessen lange nicht so glatt wie mit dem Äthylester¹⁾, so daß erst nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank abgesaugt werden kann. Die breiige Masse wird auf Ton gestrichen und später aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Aus verdünnter Essigsäure erhält man die Benzalverbindung in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 65°. Außer in Wasser ist der Körper in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1601 g gaben 0,4695 CO₂ und 0,1118 H₂O.

	Ber. für C ₂₈ H ₃₀ O ₃	Gef.
C	79,95	79,98
H	7,75	7,81

Polarisation in Benzol: $p = 9,75$, $d_4^{20} = 0,8914$, $\alpha_D^{20} = -6,73^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -77,43^\circ$, $M_D = -302,2$.

Die Menthylester der α -Benzylzimtsäure und der Dibenzoylessigsäure.

Von Paul Häussler.

α -Benzylzimtsäure²⁾ (α -Benzylidenhydrozimtsäure).

58 g bei 120° getrocknetes hydrozimtsaures Natrium, 70 g Essigsäureanhydrid und 60 g Benzaldehyd wurden im Kohlensäurestrom 70 Stunden bei 120° erwärmt, nach 45 Stunden war klare Lösung eingetreten. Nach der Destillation mit Wasserdampf wurde von Schmierem ab-

¹⁾ Ruhemann, Proc. chem. Soc. 19, 128 (1903).

²⁾ Michael und Palmer, Amer. chem. Journ. 7, 69 (1885).
 Ogialoro, Gaz. chim. ital. XX, 1890.

filtriert, beim Erkalten des Filtrates schied sich das schwer lösliche Natriumsalz der Benzylzimtsäure aus, es wurde, in wenig Wasser suspendiert, mit Salzsäure zersetzt. Das Filtrat des Natriumsalzes wurde in drei Fraktionen ausgefällt, sie enthielten neben der gesuchten Säure noch etwas Zimt- und unveränderte Hydrozimtsäure. Von diesen beiden konnte die Benzylzimtsäure durch Auskochen mit viel Wasser, in welchem sie selbst sehr schwer löslich ist, befreit werden. Die rohe Säure wurde nach dem Trocknen auf Ton durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 157—158°. Charakteristisch ist das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz.

Menthylester. Das Chlorid der Benzylzimtsäure wurde mittelst Phosphortrichlorid in Benzollösung wie gewöhnlich dargestellt. Nach dem Abdestillieren von Benzol und überschüssigem Trichlorid unter vermindertem Drucke hinterbleibt das Chlorid als dickes Öl, es ist so wenig empfindlich gegen Wasser, daß man zweckmäßig nach dem Entfernen des Benzols das rohe Produkt mit kaltem Wasser schüttelt, bis das Trichlorid ganz zersetzt ist, man extrahiert es dann mit Äther. Erst durch Kochen mit Sodalösung wird es allmählich zur Säure verwandelt. Der Menthylester wurde auf die übliche Weise aus dem Säurechloride, Menthol und Pyridin in Benzollösung dargestellt, nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrte der Rückstand im Eisschranke zu einer harten Masse. Es wurde versucht, sie aus Alkohol umzukrystallisieren, es zeigte sich aber, daß der so erhaltene Körper nicht einheitlich war, er schmolz unscharf von 60—110°. Eine 10 prozentige Benzollösung drehte die Polarisationssebene um $-81,44^\circ$. Durch Behandeln mit Gasolin (Siedepunkt 40—70°) gelang es unschwer, die Substanz in zwei Körper zu trennen. 26 g des getrockneten Rohproduktes wurden 2 Tage lang bei Zimmertemperatur mit 120 ccm Gasolin digeriert, dann wurde vom Ungelösten abgesogen und mit Gasolin nachgewaschen. Der unlösliche Rück-

stand wog 5,9 g, aus dem Filtrate erhielt man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 18,5 g von dem leicht löslichen Körper (Schmelzpunkt des Rohproduktes 58 bis 60°), dieser letztere ist der gesuchte Menthylester. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bildet er schöne, lange, weiße Nadeln vom Schmelzp. 64—65°. Kocht man ihn einige Zeit mit alkoholischem Kali, so wird die Benzylzimsäure fast quantitativ zurückgewonnen.

0,1208 g gaben 0,3659 CO₂ und 0,0940 H₂O.

0,1293 g „ 0,3923 CO₂ „ 0,0933 H₂O.

Ber. für C₁₆H₃₂O₂

Gef.

C 82,92 82,62 82,75

H 8,57 8,71 8,55

Polarisation in Benzol: $p = 9,92$, $d_4^{20} = 0,8925$, $\alpha_D^{20} = -12,79^\circ$,

$[\alpha]_D^{20} = -144,49^\circ$.

Für eine zweite Polarisation wurde der Ester noch einige Male aus Alkohol umkrystallisiert.

Polarisation in Benzol: $p = 9,64$, $d_4^{20} = 0,8920$, $\alpha_D^{20} = -12,48^\circ$,

$[\alpha]_D^{20} = -144,86^\circ$, $[M]_D = 546,2$.

Anhydrid der α -Benzylzimsäure,

Bei der Darstellung des Benzylzimsäurementhylesters entsteht — auf 3 Tle. des Esters wird ungefähr 1 Tl. des zweiten Körpers gewonnen — eine in Gasolin sehr schwer lösliche Verbindung. Sie läßt sich aus Äthylalkohol, in dem sie nicht leicht löslich ist, umkrystallisieren, sie bildet in reiner Form hübsche, durchsichtige kleine Säulen, der Schmelzpunkt liegt bei 108 bis 109°. Es liegt hier das *Anhydrid* der Benzylzimsäure vor, das aus dem Säurechloride unter der Einwirkung des Pyridines nach der von Wedekind¹⁾ gefundenen Methode zur Darstellung von Anhydriden entstanden ist.

¹⁾ Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2070 (1901).

0,2063 g gaben 0,6324 CO₂ und 0,1072 H₂O.

0,1739 g „ 0,5322 CO₂ „ 0,0969 H₂O.

Ber. für C₃₃H₂₆O₃ Gef.

C	83,80	83,61	83,48
---	-------	-------	-------

H	5,72	5,81	6,22
---	------	------	------

Bestimmung des Molekulargewichts (Gefrierpunktmethode).

0,3582 g ergaben in 12,571 g Benzol eine Depression von 0,341°.

0,3604 g „ „ 12,593 g „ „ „ „ 0,328°.

Ber. für C₃₂H₂₆O₃ Gef.

Mol.	458,2	425,6	445,0
------	-------	-------	-------

Das Anhydrid ist fast unlöslich in Äther und Gasolin, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Der Körper zeichnet sich durch eine merkwürdige Beständigkeit aus, die wohl durch seine Schwerlöslichkeit bedingt ist, erst nach längerem Kochen mit konz. Alkaliläugen wird er allmählich in das Hydrat verwandelt, Kochen mit Sodalösung läßt ihn unverändert. Auffallend schwierig erfolgt auch die Bildung eines Esters aus dem Anhydrid, kocht man es mit Alkohol und Schwefelsäure längere Zeit, so erhält man neben viel unverändertem Anhydride nur etwas Säure. Als 3 g Anhydrid mit 25 g Methylalkohol 2 Stunden im Rohr auf 120—130° erhitzt wurden, erhielt man: 0,15 g unverändertes Anhydrid, 1,2 g Benzylzimtsäure und 1,5 g Methyl ester.¹⁾ Beim Kochen von 3,0 g Anhydrid mit 40 ccm reinem Methylalkohol und 5 ccm reiner Schwefelsäure entstanden 2,3 g Methyl ester.

Das Anhydrid kann natürlich direkt aus dem Säurechlorid und Pyridin gewonnen werden. 14 g Benzylzimt-

¹⁾ *Benzylzimtsäuremethylester*. Der Ester wurde zur Identifizierung auch direkt aus dem Säurechloride und Methylalkohol dargestellt. Unter 12 mm Druck destilliert er von 200—202° als dickes, farbloses Öl, nach dem Erkalten erstarrt es zu einer Krystallmasse, der Körper schmilzt bei 27—28°.

0,1829 g gaben 0,5429 CO₂ und 0,1081 H₂O.

Ber. für C₁₇H₁₈O₂ Gef.

C	80,93	80,97
---	-------	-------

H	6,37	6,61
---	------	------

säure lieferten neben 1,0 g unveränderter Säure 11,9 g rohes Anhydrid, umkrystallisiert: 8—9 g.

Menthylester der Dibenzylelessigsäure.

Dibenzylelessigsäure wurde schon von verschiedenen Autoren¹⁾ dargestellt. Wir gewannen sie sowohl aus Acetessigsäure- als aus Malonsäureester, die erste Methode scheint aber den Vorzug zu verdienen. Für die reine Säure fanden wir den Schmelzp. 86—87°.

Aus 12 g Säure und 2,5 g Phosphortrichlorid wurde durch 4 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade in Benzollösung das Säurechlorid dargestellt, die Benzollösung wurde von der phosphorigen Säure abdekantiert, Lösungsmittel und überschüssiges Trichlorid wurden im Vakuum abdestilliert. In gewöhnlicher Weise stellte man aus diesem Chloride mit 7,5 g Menthol und 7,0 g Pyridin den *Menthylester* dar, dabei konnten 2 g unveränderte Säure zurückerhalten werden.

Der Ester bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, feine weiße Nadelchen vom Schmelzp. 42—43°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen in kaltem Alkohol und in Petroläther.

0,1033 g gaben 0,3130 CO₂ und 0,0850 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₃₄ O ₂	Gef.
C	82,52	82,65
H	9,02	9,21

Polarisation in Benzol: $p = 9,64$, $d_4^{20} = 0,8924$, $\alpha_D = -2,10^\circ$,
 $[\alpha]_D^{20} = -24,41^\circ$, $[M]_D = 92,5$.

¹⁾ Michael und Palmer, Amer. chem. Journ. 7, 70 (1885); Seesemann, Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1085 (1873); ebenda 10, 785 (1877); Ehrlich, diese Annalen 187, 24 (1877); Fittig und Christ, ebenda 268, 123 (1892); Bischoff und Siebert, diese Annalen 239, 97 (1887); Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1062 (1891).

**Die Menthylester der Benzylidenphenyl-
buttersäure,
Dibenzylpropionsäure und γ -Phenylbuttersäure.**

Von *Georg Wolfsleben*.

Benzylidenphenylbuttersäure,

80 g staubtrocknes phenylbuttersaures Kalium (das Na-Salz ist, weil weniger löslich, nicht geeignet) 80 g Benzaldehyd und 160 g Essigsäureanhydrid (von den beiden letzten Substanzen ein sehr großer Überschuß, weil nur auf diese Weise eine allmähliche Lösung des Salzes erreicht werden kann) werden zuerst während 48 Stunden auf 106° erwärmt, bis Lösung eingetreten ist, dann noch 290 Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem man Essigsäure und Benzaldehyd mit Wasserdampf abgeblasen hat, macht man mit Soda alkalisch und zieht mit Äther die Schmieren aus. Dann gilt es, das Gemisch von verhältnismäßig viel Zimtsäure, unveränderter Phenylbuttersäure und der neuen Säure zu trennen, was am besten vermitteltst fraktionierter Fällung mit verdünnter Salzsäure durchgeführt wird. Wir erhielten sechs Fraktionen, die ersten beiden sind an Benzylidenphenylbuttersäure am reichsten, man kocht so lange mit Wasser aus, bis nichts mehr in Lösung geht, der fast unlösliche Rückstand ist die gesuchte Säure, auch aus der dritten Fraktion kann auf diese Weise noch etwas davon erhalten werden. Fraktion 4 und 5 sind fast reine Zimtsäure, die sechste ölige Fraktion bestand aus unveränderter Phenylbuttersäure. Es wurden erhalten 14,3 g Benzylidenphenylbuttersäure (rein, umkrystallisiert) gleich 14 Proz. der theoretischen Ausbeute, 11,5 g Zimtsäure und 24 g Phenylbuttersäure. Eine bessere Ausbeute ließ sich nicht erzielen, trotzdem die Versuchsbedin-

gungen mannigfach verändert wurden.¹⁾ Die Trennung der drei Säuren kann auch, aber weniger vorteilhaft, vermittelt der fraktionierten Ausfällung der Magnesium- und Calciumsalze erreicht werden. Die *Benzylidenphenylbuttersäure* krystallisiert aus Alkohol in weißen, zu Drusen vereinigten Nadeln, aus Gasolin in glänzenden, seidenartig strahligen Büscheln, sie schmilzt bei 124–125°.

0,1976 g gaben 0,5849 CO₂ und 0,1148 H₂O.

0,1639 g „ 0,4860 CO₂ „ 0,0939 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₆ O ₂	Gef.	
C	80,95	80,86	80,87
H	6,31	6,50	6,40

Leicht löslich in heißem Äthyl- und Methylalkohol, in Äther und heißem Gasolin, von kochendem Wasser wird die Säure nur in Spuren aufgenommen. Mercuri- und Bariumsalz sind in kochendem Wasser unlöslich, Calcium-, Strontium-, Magnesium- und Kobaltsalz lösen sich in viel kochendem Wasser.

Menthylester. Bei dem Versuche, das Chlorid der Säure wie üblich mit Thionylchlorid darzustellen, stießen wir auf Schwierigkeiten, das erhaltene Produkt bildete ein gelbes Öl, das nicht weiter gereinigt werden konnte und erhebliche Mengen unveränderter Säure enthielt. Es wurden deshalb 5,3 g Säure, mit 7 g trockenem Benzol aufgeschlämmt, mit 5 g Phosphortrichlorid (ein großer Überschuß!) 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Benzol wurde von der phosphorigen Säure abgegossen und Benzol und überschüssiges Trichlorid im Vakuum bei gelindem Erwärmen abdestilliert. Den Rückstand löste man in Benzol, schüttelte zuerst mit Chlorcalcium, dann mit Magnesiumcarbonat durch und fügte die filtrierte Lösung portionenweise zu einer Lösung von 4,2 g Menthol und 3 g Pyridin in 20 ccm Benzol. Nachdem noch ½ Stunde unter Rückfluß gekocht worden war, verjagte man mit Wasser-

¹⁾ Man sehe die vielen Versuche in der Dissertation des Hrn. Wolfsleben nach.

dampf Benzol, Pyridin und unverändertes Menthol, nahm den Rückstand in Äther auf und schüttelte gründlich mit Soda durch, wobei 1 g unveränderte Säure zurückgewonnen wurde. Nach dem Abdunsten des vorher über geglühtem Magnesiumsulfat getrockneten Äthers blieb der Menthylester als schwach gelbes, ziemlich zähflüssiges Öl zurück. Alle Versuche, den Körper zum Krystallisieren zu bringen, schlugen fehl, er war nach monatelangem Stehen unverändert. Er erwies sich als frei von Halogen und Phosphorsäuren.

0,1519 g gaben 0,4610 CO₂ und 0,1137 H₂O.

0,1639 g „ 0,4975 CO₂ „ 0,1307 H₂O.

	Ber. für C ₂₇ H ₃₄ O ₂	Gef.
C	83,00	82,81 82,78
H	8,70	8,40 8,86
Polarisation: p = 10,03, d ₄ ²⁰ = 0,8925, α _D ²⁰ = - 2,06°, [α] _D ²⁰ = - 23,00°, M _D = - 89,70.		

Da die Analysen innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen stimmen, so darf man den Ester als annähernd rein betrachten. Absolut rein ist er natürlich nicht, aber wenn auch das Drehungsvermögen des reinen, krystallisierten Körpers einige Grade größer sein mag, so war der Zweck der Arbeit doch erreicht, da sich der große Unterschied (etwa 120°) zwischen der Drehung dieses Esters und des Benzylzimtsäurementhylesters ergab.

α-Benzylphenylbuttersäure (α,β-Dibenzylpropionsäure),

Zur Synthese dieser Säure wurde folgender Weg eingeschlagen:

Phenäthylbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$.

Zu 60 g Phosphortribromid ($1\frac{1}{2}$ Molgew.) läßt man langsam ohne Kühlung 55 g Phenäthylalkohol (3 Molgew.) zutropfen und erwärmt darauf noch $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade. Man gießt von der phosphorigen Säure ab in Eiswasser, schüttelt durch, nimmt in Äther auf, wäscht den Äther mit Sodalösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Das Phenäthylbromid destilliert unter 11 mm Druck bei 92° , unter 13 mm bei 94° als ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl von aromatisch süßlichem Geruche. Ausbeute: 83 g.

Phenäthylmalonsäureester.

Zu einer Lösung von Natriummalonsäureester aus 74 g Malonsäureester und 10,6 g Natrium in 120 g Alkohol, die auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt wurde, ließ man sehr langsam 83,6 g Phenäthylbromid hinzutropfen und erwärmte darauf noch $2\frac{1}{2}$ Stunden, bis die Reaktion der Lösung nicht mehr alkalisch war. Nachdem der größte Teil des Alkohols abdestilliert war, wurde in mit Kochsalz gesättigtes Eiswasser gegossen, angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung trocknete man über Magnesiumsulfat. Unter 10 mm destilliert der Ester konstant bei 179° , unter 15 mm bei 185° .¹⁾ Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 80 Proz. der Theorie.

¹⁾ Kohler, Amer. chem. Journ. **31**, 132 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 1023, gibt als Siedepunkt unter 15 mm $230\text{--}235^\circ$

Phenäthylbenzylmalonsäureester.

Man erwärmt eine Lösung von 78 g Phenäthylmalonsäureester und 7 g Natrium in 80 g Alkohol 20 Minuten auf dem Wasserbade, läßt erkalten und fügt sehr langsam, eventuell unter Kühlung, da die Reaktion sehr heftig ist, 54 g Benzylbromid tropfenweise hinzu. Die weitere Verarbeitung ist analog der oben beschriebenen. Der neue Ester destilliert ganz glatt, fast ohne Vor- und Nachlauf, wenn man nicht mehr als 20 g auf einmal verarbeitet, bei 230° unter 10 mm Druck, er ist ein farbloses, dickes Öl, geruchlos und stark lichtbrechend.

0,1381 g gaben 0,3777 CO₂ und 0,0962 H₂O.

0,1571 g „ 0,4289 CO₂ „ 0,1055 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₂₆ O ₄	Gef.
C	74,57	74,59 74,46
H	7,34	7,78 7,46

Phenäthylbenzylmalonsäure.

87 g Phenäthylbenzylmalonsäureester wurden mit 430 g methylalkoholischem Kali (1 Tl. KOH in 2 Tln. Methylalkohol) 4—5 Stunden auf der Maschine geschüttelt, bis alles zu einem festen Brei erstarrte. Läßt man dann bei einer Temperatur von 40—45° ruhig stehen, so verwandelt sich die Masse in eine dicke ölige Flüssigkeit, die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe sich klar in Wasser auflöst. Man nimmt in Wasser auf, macht zuerst sauer, dann mit Soda alkalisch und destilliert den Alkohol unter vermindertem Drucke ab. Durch Ausäthern und Filtrieren entfernt man die Schmieren, säuert an und extrahiert die ausgefällte Säure mit Äther. Nach dem Abdunsten des (über Magnesiumsulfat getrockneten) Äthers hinterbleibt die Säure als zähes, dickes Öl, erstarrt jedoch bald nach dem Reiben mit einem Glasstabe. Man trocknet durch Aufstreichen auf porösen Ton und kry-

an. E. Fischer und Schmitz, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 35 (1906), fanden 185—187° bei 24 mm.

stallisiert aus einem Gemische von Benzol und Gasolin um. Man erhält sie aus diesem Gemische in weißen, drusenförmig angeordneten Nadeln, aus Chloroform in schönen, strahlig gruppierten Nadeln. Der Schmelzpunkt (unter Zersetzung) liegt bei 153° . Ausbeute: 61,5 g (einmal umkrystallisiert) = 84 Proz. der Theorie.

Titration: 0,2016 g verbrauchten zur Titration 13,50 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH, ber. 13,52 ccm.

0,1739 g gaben 0,4617 CO_2 und 0,1008 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gef.
C	72,48	72,40
H	6,04	6,48

Benzylphenylbuttersäure.

Die Dicarbonsäure wird in Portionen von nicht über 10 g in kleinen Kölbchen im Paraffinbade auf 160° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, wozu $\frac{3}{4}$ —1 Stunde nötig sind. Das Rohprodukt läßt sich in kleinen Mengen bei raschem Arbeiten unter vermindertem Drucke destillieren, der Körper geht unter 8 mm bei 230° über, unter 11 mm bei 234 — 235° . Die ölige Säure wurde erst nach 3 Monaten fest, hat man dann aber einmal Krystalle, so wird das Öl durch Animpfen und Reiben augenblicklich zum Krystallisieren gebracht. Die Säure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht löslich, sie ließ sich nur aus 50 prozentiger Essigsäure umkrystallisieren und wurde daraus in schönen weißen Krystallen erhalten, die bei 59 — 61° schmelzen.

0,1488 g gaben 0,4386 CO_2 und 0,0996 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Gef.
C	80,31	80,38
H	7,08	7,45

Menthylester. Das Chlorid der Säure ließ sich mit Thionylchlorid und Phosphortrichlorid erhalten, das erstere Verfahren verdient aber den Vorzug. Die Säure wird mit der vierfachen der berechneten Menge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, dann saugt man

das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum ab. Das Chlorid läßt sich nicht destillieren, da es auch unter vermindertem Drucke zu einem großen Teile zu dem unten beschriebenen Hydrindonderivat zersetzt wird. Aus 5,5 g Säurechlorid, 4 g Menthol und 2,4 g Pyridin wurde in Benzollösung in der schon mehrfach beschriebenen Weise der Menthylester dargestellt, beim Ausschütteln seiner Ätherlösung mit Soda konnten 2 g Säure zurückgewonnen werden. Beim Verdunsten des Äthers scheidet sich der Ester in weißen Nadeln aus, sie werden durch Aufstreichen auf Ton und viermaliges Umkrystallisieren gereinigt. Schöne, weiße, lange Spieße vom Schmelzp. 102° .

0,1634 g gaben 0,4954 CO_2 und 0,1370 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_2$	Gef.
C	82,65	82,69
H	9,18	9,31

Polarisation: $p = 9,99$, $d_D^{20} = 0,8865$, $\alpha_D^{20} = -3,25^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -36,69^{\circ}$, $[M]_D^{20} = -143,82$.

β -Phenäthylhydrindon.

Wenn man das Chlorid der Benzylphenylbuttersäure unter vermindertem Drucke zu destillieren versucht, so gehen unter 15 mm Druck bei $206\text{--}208^{\circ}$ etwa 40 Proz. Chlorid als klares, etwas gelb gefärbtes Öl über. Der Rest aber, der von $209\text{--}225^{\circ}$ destilliert, erstarrt in der Vorlage zu derben, weißen Krystallen. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in wohlausgebildeten, weißen, wasserhellen Prismen vom Schmelzp. $56\text{--}57^{\circ}$. Da er kein Chlor enthält und in Alkalien auch beim Kochen vollkommen unlöslich ist, so liegt hier zweifellos ein Abkömmling des *Hydrindons* vor, entstanden nach folgender Gleichung:

0,1709 g gaben 0,5415 CO₂ und 0,1170 H₂O.

0,1437 g „ 0,4548 CO₂ „ 0,0885 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₆ O	Gef.
C	86,44	86,41 86,32
H	6,77	7,25 6,84

Semicarbazon. 0,5 g Hydrindon und 0,2 g Semicarbazid (freie Base) werden in Alkohol unter Zusatz von 5—6 Tropfen Eisessig unter Rückfluß 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Semicarbazon in weißen Blättchen aus, dreimal aus kochendem Äthylalkohol umkrystallisiert (man hat zunächst von dem in Alkohol unlöslichen, als Nebenprodukt entstandenen Hydrazodicarbonamid abzufiltrieren) zeigt der Körper den Schmelzp. 227—228° (schmilzt unter Aufschäumen).

0,2034 g gaben 27 ccm Stickgas bei 23° und 737 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O	Gef.
N	14,34	14,43

Es wurde versucht, das Hydrindonderivat durch Oxydation zu Phthalsäure abzubauen. Mit Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen und mit Permanganat, sauer und alkalisch, konnte stets nur Benzoesäure erhalten werden.

γ-Phenylbuttersäurementhylester,

γ-Phenylbuttersäure wird am besten nach J. v. Braun¹⁾ dargestellt, indem man *Phenylpropylbromid*²⁾ mit Cyankalium in das Nitril verwandelt (wir fanden für dieses den Siedepunkt unter 11 mm zu 132—133°) und letzteres durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr verseift.

10 g der Säure wurden in 40 g Benzol mit 6 g Phosphortrichlorid 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das rohe Chlorid wurde unter vermindertem Drucke destilliert, Siedepunkt 119° unter 9 mm. Ausbeute 8 g rein.

¹⁾ J. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2843 (1910).

²⁾ Rupe und Bürgin, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 178 (1910).

Der *Menthylester* wurde wie schon beschrieben dargestellt. Er siedet unter 10 mm Druck bei 205° , wasserhelle, farblose, dickölige Flüssigkeit von dem charakteristischen, schwachen Geruche der Menthylester.

0,1792 g gaben 0,5226 CO_2 und 0,1625 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	Gef.
C	79,47	79,58
H	9,93	10,12

Polarisation: $p = 10,021$, $d_4^{20} = 0,8867$, $\alpha_D^{20} = -5,065^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -57,00^{\circ}$, $[\text{M}]_D^{20} = -171,92$.

Theoretisches.

Bei der Beurteilung der optischen Eigenschaften der β -Ketosäurementhylester ist zunächst der Umstand nicht außer acht zu lassen, daß diese Körper in zwei Formen auftreten und sich von der einen in die andere umlagern können. Der Einfluß der Ketogruppe CO auf das optische Drehungsvermögen von Ketonsäuren ist von Hilditch¹⁾ kürzlich mit Erfolg studiert worden, er ist sehr ähnlich dem der Äthylenbindung, auch quantitativ, das System $\text{CO}.\text{CO}_2$ ist in seiner optischen Wirkung dem Benzoyl vergleichbar.

Unsere Untersuchung dieser Substanzen sollte keinen Beitrag zur Lösung des Problems der *Keto-Enol-Tautomerie* bringen, wird doch dieses Gebiet gerade jetzt in ausgezeichneter Weise und sehr erfolgreich von Knorr, K.H. Meyer, Hantzsch, Michael u. a. bearbeitet. Doch erwies es sich von Anfang an als notwendig, die Größe dieser desmotropen Umlagerung, ihre Geschwindigkeit und die Amplitude der optischen Drehung kennen zu lernen. Was schon Lapworth und Hann²⁾ feststellten, daß

¹⁾ Hilditch, Journ. chem. Soc. 99, 224 (1911).

²⁾ Lapworth und Hann, Journ. chem. Soc. 81, 1499 (1902). Die Drehung muß bei der Enolform größer sein, als beim Keto-derivate, weil erstere die Doppelbindung in der optisch allein wirksamen α,β -Stellung zum Carboxyl hat (Konjugation von $\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$), während in der β -Ketosäure die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe

beim Übergang von der Keto- zur Enolform das Drehungsvermögen des Acetessigsäurementhylesters zunimmt (Einfluß der doppelten Bindung auf das asymmetrische Kohlenstoffatom) konnte auch von uns bestätigt werden.

Die Größe und Geschwindigkeit der Keto-Enolumlagerung ist sehr verschieden und hängt natürlich zuerst vom Lösungsmittel ab. Knorr sowie K. H. Meyer zeigten bei ihren interessanten Versuchen, daß stärker dissoziierende Lösungsmittel, wie Alkohol, die Ketoform begünstigen, die Enolform zurückdrängen, gerade umgekehrt verhalten sich Hexan oder Benzol. So ist z. B. nach Knorr das Gleichgewicht beim Acetessigester in Alkohol mit 12 Proz. Enol, in Hexan mit 47 Proz. Enol erreicht.¹⁾ Wir führten deshalb einige vergleichende Versuche in Alkohol und Benzollösung aus.

Beim *Acetessigsäurementhylester* ist die Differenz zwischen der Anfangs- und der konstanten (Enol)-Schlußdrehung in Alkohol viel geringer als in Benzol, ja hier findet sogar eine kleine Abnahme des Drehungsvermögens statt: Zurückdrängung der stärker drehenden Enolform! Und während in Alkohol die Konstanz der Drehung schon nach 180 Minuten erreicht ist, stellt sich diese in Benzollösung erst nach 4 Tagen ein (vgl. Tabelle I). Rascher und mit größerer Drehungsamplitude verläuft die Umlagerung bei dem bisher noch nicht dargestellten *Benzoylessigsäurementhylester*, aber auch hier nur in Benzol, in Alkohol findet kaum eine Veränderung statt (Tabelle II). Interessant ist, wie in diesem Falle das Phenyl die Drehungsänderung vergrößert und beschleunigt.²⁾ Führen

schon in größerer Entfernung sich befindet, wobei eine Konjugation nicht mehr statthat. Nach Hilditch (a. a. O.) dreht Brenztraubensäurementhylester bedeutend stärker als Acetessigester.

¹⁾ Nach K. H. Meyer [Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2846 (1912)] in Alkohol 12,7 Proz., in Benzol 18,0 Proz., in Hexan 48 Proz. Enol.

²⁾ Nach K. H. Meyer [Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2731 (1911)] ist die Umlagerungsgeschwindigkeit des Benzoylessigsäureäthylesters von derselben Größenordnung wie die des Acetyllessigsäureesters (in Alkohol).

wir dagegen ein *Methyl* in den *Acetessigester* ein, so findet, auch in Benzollösung, eine Drehungsänderung nicht mehr

Tabelle I. Acetessigsäurementhylester.

statt, dasselbe gilt auch für den *Methylbenzoylessigsäure*-, sowie für den *Benzylbenzoylessigsäurementhylester*. Ent-

Tabelle II. Benzoylessigsäurementhylester.

weder findet hier überhaupt keine desmotrope Umlagerung statt, oder ihre Geschwindigkeit ist bei diesen substituierten Ketosäureestern außerordentlich verlangsamt.

Für unsere Untersuchungen wurden die Körper im

allgemeinen in Benzol polarisiert und zwar sofort nach der Auflösung, so daß die gefundenen Drehungen bei der verhältnismäßig langsam verlaufenden Umlagerung dem Maximum des Ketogehaltes entsprechen.

Was wir nicht in dem Maße erwarteten und was für unsere Untersuchungen, obgleich recht interessant, einige Male störend sich erwies, das war die große Neigung des Menthols, die substituierten β -Ketonsäurederivatemit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sterisch in die optischen Komponenten zu spalten, in rechts- und links-Säuren. Bei der Beurteilung der Keto-Enolumlagerung kommt dieser Umstand natürlich ganz besonders in Betracht, haben wir es doch in diesen optisch-aktiven Säuren mit ganz bestimmten, mit *Ketoformen* zu tun! Nachdem uns schon zwei vollkommene sterische Spaltungen racemischer Säuren mittelst Mentholveresterung gelungen sind (α -Phenylhydrozimtsäure¹⁾ und β -Methylhydrozimtsäure²⁾), so sind jetzt noch, allerdings unbeabsichtigt, die Phenylacetessigsäure, die Benzylacetessigsäure, die Phenyl- und die Styrylbenzoylessigsäure auf dieselbe Weise sterisch gespalten worden. Bemerkenswert ist, daß hierzu immer ein Phenyl vorhanden sein muß, rein aliphatische Säuren konnten bis jetzt von uns nicht mittelst Mentholveresterung gespalten werden.

Am interessantesten ist das Verhalten der optisch-aktiven Phenylacetessigsäure. Wir erhielten bisher von ihr nur die *rechts*-Form; es ist aber klar, daß dieser Körper nur in der Ketoform optisch-aktiv sein kann, geht er in die Enolform über, so verliert er seine Asymmetrie:

Der Ester ist in der Ketoform rechtsdrehend, weil die starke Rechtsdrehung der freien Säure die Links-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1398 (1912).

²⁾ Diese Annalen 369, 324 (1909).

drehung des Menthols überwiegt. Wird aber aus dem Keton ein Enol, so muß mit der Asymmetrie auch die

Tabelle III. Phenylacetessigsäurementhylester.

Rechtsdrehung verschwinden und es bleibt nur die Linksdrehung des Menthylesters der freien, inaktiven Säure übrig. Die Tabelle III zeigt, daß diese Umlagerung

Tabelle IV. Phenylacetessigsäurementhylester.

so rasch vor sich geht, daß sie optisch genau verfolgt werden kann. Indessen ist die Umlagerungsgeschwindigkeit, wie die zweite Kurve zeigt (Tabelle IV), verschieden¹⁾,

¹⁾ Damit diese Tabelle nicht zu lang wird, mußte ihr Maßstab kleiner als bei Tabelle III gewählt werden.

während das erstemal das Maximum der Linksdrehung (Gleichgewicht mit vorherrschender Enolform) nach 10 Tagen erreicht wurde, war das beim zweiten Male erst nach 65 Tagen der Fall. Zweifellos wirken hier Katalysatoren mit, wahrscheinlich das Alkali des Glases.¹⁾

Tabelle V. Phenylbenzoylessigsäurementhylester.

Ganz im Gegensatz dazu steht das Verhalten des *Phenylbenzoylessigsäurementhylesters*, dessen Rechtsdrehung in Benzollösung vollkommen *konstant* bleibt (sie wurde 125 Stunden lang beobachtet), während die Lösung in Alkohol von Anfang an links dreht, diese Linksdrehung nimmt verhältnismäßig rasch zu und ist nach 4 Tagen konstant geworden (Tabelle V). Hier liegen die Dinge also gerade umgekehrt, Alkohol beschleunigt die Umlagerung zur Enolform, Benzol hält sie zurück.

Beide, die rechts- und die links-Form, konnten rein beim *Styrylbenzoylessigsäureester* erhalten werden²⁾, da beide dasselbe Vorzeichen haben, so wurde die halbe Summe der Drehungen als der ungefähre Betrag der Drehung des racemischen Körpers in die Tabelle gesetzt.

¹⁾ Vgl. Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1150 (1911).

²⁾ Bei dieser Verbindung ist auch cis-trans-Isomerie möglich, doch scheint uns das aus verschiedenen Gründen wenig wahrscheinlich zu sein.

Notwendig zur Beurteilung der Tautomerie dieser Verbindungen ist auch die Kenntnis ihres Verhaltens gegenüber *Eisenchlorid* in alkoholischer Lösung. Folgende Ester geben mit diesem Reagens keine (Rot-)Färbung:

Benzyl-, Dibenzyl-, Benzyliden-acetessigsäureester. Methyl- (Äthyl- färbt sich langsam), Phenyl-, Benzyl-, Phenyl-, Styryl-, Benzyliden-benzoylessigsäurementhylester.

Wenn wir unter den Derivaten des *Acetylessigsäureesters* vom *Dibenzyl-* und *Benzalderivat* absehen, welche naturgemäß kein Enolat mehr zu bilden vermögen, so ist das Ausbleiben der FeCl_3 -Reaktion bei der *Benzylverbindung* ein weiterer Beweis dafür, daß diese stark linksdrehende Substanz den Ester einer optisch-aktiven Säure vorstellt, also eine Ketoform ist (s. unten).

Unter den Estern der *Benzoylessigsäure* fällt zunächst die *Methylverbindung* auf, welche keine Eisenchloridreaktion gibt. Für den *Methylacetessigester* wurde in Benzol eine konstante Drehung gefunden, doch liefert er mit Ferrichlorid — allerdings nicht momentan, sondern im Verlaufe einiger Sekunden — ein schönes Violett. Auf alle Fälle ist die Stabilität der Ketoform bei beiden Körpern eine größere, als bei den unsubstituierten Estern. Auch der *Äthylbenzoylessigsäureester* gibt nur langsam eine Färbung. Das *Phenylderivat* wird auch nach längerem Stehen durch das Reagens in Alkohol nicht gefärbt, es wäre demnach eine stabile Ketoform. Im direkten Gegensatz dazu steht das optische Verhalten, indem dieser Körper in Alkohol von Anfang an links dreht, wenn auch nur schwach, und dann langsam eine konstante, starke Linksdrehung annimmt. Die Enolisierung wird hier also durch Eisenchlorid zurückgehalten. Die analoge *Acetylessigsäureverbindung* ist zweifellos in der Ketoform weniger stabil, sie dreht in Alkohol sogleich viel stärker links, lagert sich rascher zum Enolgleichgewicht um und gibt fast momentan mit Ferrichlorid ein reines Violett.

Die Schlüsse, die man aus dem Verhalten dieser β -Ketoester auf die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution ziehen kann, sind folgende:

Tabelle VI.

	Anfangsdrehung				Schlußdrehung			
	Benzol		Alkohol		Benzol		Alkohol	
	$[\alpha]_D$	M_D	$[\alpha]_D$	M_D	$[\alpha]_D$	M_D	$[\alpha]_D$	M_D
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ¹⁾	64,02	153,7	71,39	171,5	65,9	158,2	70,50	169,3
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	63,59	161,6	70,15	178,3	63,59	161,6	70,15	178,3
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	60,26	161,6	—	—	—	—	—	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	57,27	161,6	—	—	—	—	—	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{CH}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	47,82	168,4	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{C}_3\text{H}_{17}}{\text{CH}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	53,36	167,3	56,41	170,5	63,97	193,31	56,89	171,9
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	—	57,73	182,5	—	—	57,73	182,2
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	54,27	179,2	55,74	184,0	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	52,35	180,2	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{CH}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$								

Die Einführung eines *Alkyls* in einen solchen Ester ist von sehr geringem, ja kaum bemerkbarem Einflusse auf das optische Drehungsvermögen, auf das spezifische sowohl als auf das molekulare (Tabelle VI). Die erste Einführung einer solchen Gruppe erhöht in einem Falle das molekulare Drehungsvermögen um ein geringes, dann aber ist die Größe der Alkylgruppe ohne Einfluß, erst beim Octylderivate finden wir eine kleine Steigerung. Die verhältnismäßig große Indifferenz der Alkyle in ihrer

¹⁾ Der Einfachheit halber geben wir immer die Formel der freien Säure.

Wirkung auf das optische Drehungsvermögen offenbart sich hier sehr deutlich.¹⁾

Einführung von Phenyl.

Tabelle VII.

	Schlußdrehungen in Alkohol	
	$[\alpha]_D$	M_D
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	70,50	169,3
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	67,15	212,3
C_6H_5		
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	56,89	171,9
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	62,60	236,7
C_6H_5		

Wie man aus Tabelle VII sieht, ist die Einführung des Phenyls an Stelle von Wasserstoff von geringem Einflusse auf die spezifische Drehung, immerhin ist sie beim Benzoylessigester größer als beim Acetylderivate. Bedeutend ist nur die Zunahme der molekularen Drehung, darüber weiteres siehe unten.

Ersatz von Methyl durch Phenyl.

Tabelle VIII.

	in Benzol		Schlußdrehungen in Alkohol	
	$[\alpha]_D$	M_D	$[\alpha]_D$	M_D
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	63,59	161,6	70,15	178,3
CH_3				
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	67,55	213,6	67,15	212,3
C_6H_5				
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	—	57,73	182,5
CH_3				
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	—	62,60	236,7
C_6H_5				

¹⁾ Vgl. diese Annalen 369, 361 (1908).

Stufenweiser Umtausch von Methyl gegen Phenyl₂

Tabelle IX.

	Schlußdrehungen in Alkohol	
	[α] _D	M _D
CH ₃ .CO.CH ₂ .CO ₂ H	70,50	169,3
C ₆ H ₅ .CO.CH ₂ .CO ₂ H	56,89	171,9
CH ₃ .CO.CH.CO ₂ H	70,15	178,3
 CH ₃		
C ₆ H ₅ .CO.CH.CO ₂ H	57,73	182,5
 CH ₃		
CH ₃ .CO.CH.CO ₂ H	67,15	212,3
 C ₆ H ₅		
C ₆ H ₅ .CO.CH.CO ₂ H	62,60	236,7
 C ₆ H ₅		

Aus den beiden Tabellen VIII und IX ergibt sich, daß der Vertausch eines Methyls gegen Phenyl für das *spezifische* Drehungsvermögen von nicht unbedeutendem Einflusse ist. Nur in einem einzigen Falle zwar wird jenes dadurch etwas verstärkt (Übergang vom *Methyl-* zum *Phenylbenzoylessigester*), sonst beobachtet man immer eine Abnahme. Man bemerkt ferner, daß der Ersatz eines Methyls in der γ -Stellung ausnahmslos einen stärkeren Einfluß auf das spezifische Drehungsvermögen ausübt, als wenn ein α -ständiges Methyl durch Phenyl ersetzt wird. Es finden sich hier wieder Verhältnisse, wie sie schon in einer früheren Abhandlung¹⁾ (mit Busolt) dargestellt wurden.

Es ist früher der Satz aufgestellt worden: „Eine Häufung von stark (negativen) ungesättigten Resten bewirkt einen starken Rückgang des Drehungsvermögens“, und: „Ersatz von Methyl durch Phenyl setzt im allgemeinen die optische Drehung beträchtlich herab.“ Dies zeigt sich besonders in der Tabelle IV S. 362 in jener früheren Abhandlung, welche noch durch die Gruppe der

¹⁾ Diese Annalen 369, 364—367 (1909).

Menthylester der *Angelicasäure*, α -Methyl- und α -Phenylzimtsäure ergänzt werden möge.¹⁾ Beinahe wörtlich können diese Sätze wieder auf die vorliegenden Tabellen VIII und IX angewendet werden, soweit wenigstens die spezifische Drehung in Betracht kommt. Mit der molekularen verhält es sich anders, sie nimmt in jedem Falle zu, berücksichtigt man in erster Linie die molekulare Drehung, so werden die Verhältnisse häufig kompliziert und unübersichtlich.

Es ist klar, daß uns das molekulare Drehungsvermögen sehr wertvolle Aufschlüsse zu geben vermag, wenn wir streng homologe Reihen untersuchen.²⁾ Wenn

¹⁾ In einer soeben erschienenen interessanten und lehrreichen Arbeit untersucht Tschugaeff [Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2795 (1912)] die anormale Rotationsdispersion des *Triphenylessigsäurementhylesters*, sowie dessen sehr kleine Drehung. Auch in unserem Laboratorium hat Hr. Abner diesen Ester dargestellt und seine minimale Rotation beobachtet, im Gegensatz zu dem ganz normal drehenden *Trimethylessigsäurementhylester*. Darüber wird später im Zusammensang mit anderen Untersuchungen berichtet werden. Nach Tschugaeff könnte das optisch anormale Verhalten des Triphenylessigsäurementhylesters zusammenhängen mit einer selektiven Absorption im ultravioletten Spektralgebiete, das wäre dann identisch mit dem, was von uns als: „Häufung ungesättigter Reste“ bezeichnet worden ist. Doch bedarf das noch weiterer Bestätigung. Man wird mit Tschugaeff einverstanden sein können, daß für die Erklärung des kleinen Drehwertes dieses Esters das Vorhandensein von drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Menthol herangezogen wird, indem die drei Partialdrehungen in ungleicher Weise beeinflußt werden, es ist wohl möglich, daß bei Substanzen mit nur einem asymmetrischen Komplexe manche Verhältnisse klarer erscheinen werden (vgl. die folgende Abhandlung). Immerhin beweist das alles aufs Neue, daß eine Häufung von Phenylresten einen sehr starken optischen Einfluß ausüben kann.

²⁾ Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 360 (1898). Vgl. auch die klassischen Arbeiten von Ph. A. Guey. Guey sah die Unzulänglichkeit der Molekularrotation ein und versuchte sie durch

die *déviatiou moléculaire* $\delta = \alpha \sqrt[3]{\frac{M}{d}}$ zu ersetzen, sie hat sich aber (freundl. Privatmitteilung von Prof. Guey) in der Praxis nicht bewährt. Vgl. Compt. rend. 116, 1454 (1893).

wir aber ein gesättigtes, optisch fast indifferentes Alkyl durch die Gruppe Phenyl (oder etwa Nitro) ersetzen, so dürften die Dinge doch anders liegen. Wenn wir, um gewissermaßen das Molekulargewicht auszuschalten, die spezifische Drehung mit dem Molekulargewicht multiplizieren, so legen wir dem letzteren eine zu große Bedeutung bei. Denn außer durch das Molekulargewicht wird das asymmetrische Atom stark beeinflusst durch die chemische Natur der in Frage kommenden Gruppe. Im Gegensatz zum indifferenten Alkyl oder Wasserstoff haben wir in der Phenyl-(oder Nitro-)gruppe Komplexe von einem ganz anderen Sättigungszustande, es sind ungesättigte Reste mit einer Menge von Restvalenzen. Ferner kommt auch noch ihr viel größeres Volum in Betracht. Das alles kommt, wenn wir nur das *molekulare Drehungsvermögen* berücksichtigen, gar nicht zur Geltung, wie das obige Tabellen klar zeigen, in welchen die feinen konstitutiven Änderungen zwar durch bedeutende Verschiedenheiten der *spezifischen Drehung* wiedergegeben werden, während die *molekulare Drehung* immer zunimmt, oft, im Gegensatz zu jener, in nur sehr geringem Maße, in vielen Fällen wird sie uns deshalb auf unsere Fragen keine Antwort geben können.

In der Reihe der *Acetylessigsäurederivate* fällt sofort die enorme spezifische und molekulare Drehung der *Benzylverbindung* auf ($[\alpha]_D = -106,97^\circ$), wir haben hier den am stärksten drehenden Menthylester unter den bis jetzt dargestellten Ketosäurederivaten. Zur Erklärung könnte man versucht sein, die Analogie mit dem *α -Benzylzimtsäurementhylester* von Häussler heranzuziehen (siehe unten) und die ungewöhnlich hohe Drehung auf ähnliche Verhältnisse zurückführen. Dieser Auffassung stehen aber große Bedenken gegenüber, denn es liegt hier zweifellos ein Fall von sterischer, durch Mentholveresterung bedingter Spaltung vor, man hat es hier mit der Kombination einer stark linksdrehenden, optisch-aktiven Säure mit dem links-Menthol zu tun, dafür spricht

Einführung der Phenalkylgruppen.

Tabelle X.

	$[\alpha]_D$	M_D	in Benzol
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	64,02°	153,7°	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ C_6H_5	67,55	213,6	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	106,97	353,2	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	51,64	177,7	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	45,44	162,8	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	25,28	106,2	
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	55,36	167,3	
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ C_6H_5	62,60	236,7	Schlußdrehung in Alkohol
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	60,83	238,4	
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	56,70	230,3	
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	43,97	184,8	

auch die Eisenchloridreaktion. Die homologe Reihe der Acetessigsäurephenalkylderivate ist durch diese Spaltung gestört worden. Dagegen findet man in der Reihe *Phenyl-* bis *Phenäthylbenzoylessigsäureester* eine gute Übereinstimmung, besonders der molekularen Drehung. Man hat es hier mit einer richtigen Homologie zu tun, hier ist deshalb auch die molekulare Drehung zu benutzen, eine sterische Spaltung fand offenbar nicht statt. Erst in dem *Phenylpropyl*derivate geht die Drehung stark zurück, es ist indessen möglich, daß dieser Körper nicht ganz rein erhalten wurde.

Bemerkenswert ist, daß die Einführung von zwei

Benzylgruppen in den Acetessigsäureester das Drehungsvermögen stark herabdrückt (*Dibenzylderivat*). Ob hier Hebelwirkungen oder der Einfluß der Häufung ungesättigter Gruppen anzunehmen ist, bedarf noch weiterer Klärung.¹⁾

Benzylidenderivate.

Die sehr hohe Drehung der *Benzylidenbenzoylessigsäure* von $[\alpha]_D = -77,43^\circ$, welche siebenmal größer ist, als die Drehung der analogen Acetessigsäureverbindung: $[\alpha]_D = -11,18^\circ$, ist recht auffallend. Es scheint uns, daß dieser Fall direkt verglichen werden kann mit dem des *α -Benzylzimtsäurementhylesters* von Häussler,

Die optische Drehung dieses Körpers von $[\alpha]_D = -144,86^\circ$ und $M_D = -546,2^\circ$ ist die *größte*, die bis jetzt bei einem *Menthylester* gefunden worden ist. Die stärkste Drehung eines Fettsäurementhylesters wurde beim *Methacrylsäureester* beobachtet²⁾ mit $[\alpha]_D = -91,76^\circ$, die einer aromatischen Säure beim *sauren Phthalsäureester*³⁾ mit $[\alpha]_D = -105,55^\circ$. Man hat sich zunächst zu fragen, ob die doppelte Bindung schuld sei an dieser hohen Drehung, denn wird diese durch Hydrierung aufgehoben, so haben wir in der *Dibenzylelessigsäure* eine ganz schwach drehende Säure. Die Wirkung der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} :$ kennt man von den Zimtsäuren her genau,

die anormale Drehung kann durch sie allein nicht verursacht sein, sondern in erster Linie durch die *Benzylgruppe*, allerdings in Kombination mit der Gruppierung

¹⁾ Diese Arbeiten sind im Gange.

²⁾ Diese Annalen 369, 337 (1909).

³⁾ Arth, Ann. chim. 7, 487.

C_6H_5CH ; denn auch der Rest $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot$ bedingt für sich keine solche Anomalie, sonst müßten wir eine solche z. B. bei den Hydrozimtsäuren finden. Auch der Menthylester der γ -Phenylbuttersäure, der zum Vergleiche herangezogen werden kann, zeigt durchaus normale Drehung:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
	$CH_2 \cdot C_6H_5$
$[\alpha]_D = 58,48^\circ, M_D = 168,4$	$[\alpha]_D = 57,00^\circ, M_D = 171,9$
Hydrozimtsäure	γ -Phenylbuttersäure

Nach dem interessanten Befunde von Wolfsleben geht die hohe Drehung der α -Benzylzimtsäure bedeutend zurück, sowie eine neue Gruppe CH_2 eingeschoben wird, denn der Menthylester der Benzylidenphenylbuttersäure: $[\alpha]_D = -23,00^\circ$, zeigt wieder eine kleine Drehung, ja sie ist sogar kleiner als die der entsprechenden gesättigten Säure: der Benzylphenäthyllessigsäure (Wolfsleben). Die beiden letztgenannten Säuren verhalten sich ganz normal, denn schon bei den Zimtsäuren wurde mehrfach gefunden, daß die gesättigte hydrierte Form eine größere Drehung besitzt als die ungesättigte:

Tabelle XI.

	$[\alpha]_D$	M_D		$[\alpha]_D$	M_D
$C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO_2H$ $CH_2 \cdot C_6H_5$ α -Benzylzimtsäure	144,86 ^v	546,2 ^o	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \dot{C}H \cdot CO_2H$ $CH_2 \cdot C_6H_5$ Dibenzylelessigsäure	24,41 ^o	92,5 ^o
$C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO_2H$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ Benzylidenphenylbuttersäure	23,00	89,70	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \dot{C}H \cdot CO_2H$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ α -Benzylphenylbuttersäure	36,69	143,8
$C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO_2H$ C_6H_5 α -Phenylzimtsäure	53,44	193,4			

Während in der α -Benzylidenphenylbuttersäure die Reste Phenyl und Menthyl zueinander in der Stellung 1:6, in der ebenfalls normaldrehenden α -Phenylzimtsäure 1:4

stehen, befinden sie sich in der α -Benzylzimtsäure in der Stellung 1:5, hier kommt die einflußreiche, einen großen Raum einnehmende Phenylgruppe nach der Spannungstheorie in die nächste Nähe des optisch aktiven Komplexes, ja es kann sogar eine Kollision der beiden stattfinden. Dies ist direkt vergleichbar mit der großen Steigerung, welche das Drehungsvermögen beim Ringschluß offener Ketten erleidet (Anhydride, Imide, Lactone usw.).¹⁾ Allerdings ist hierzu noch, wie oben betont, die ungesättigte Bindung der *Benzalgruppe* nötig, in welcher Weise diese wirkt, ist vorläufig noch schwierig zu beurteilen, da man sich kein sterisches Modell davon machen kann. Man nimmt jetzt mit Bethmann²⁾ allgemein an, daß die große Neigung der alkylierten Bernsteinsäuren, in Anhydride überzugehen, dahin zu erklären ist, daß die in trans-Stellung befindlichen Carboxyle immer mehr in die cis-Stellung gedrängt werden. Ebenso könnte in unserem Falle die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}$ wirken, indem sie den Phenylrest in die Einflußsphäre des optisch aktiven Komplexes drängt.

Die gleiche Erklärung haben wir auch für die Erscheinung, daß von den beiden *Benzalverbindungen* der β -Ketonsäureester das Benzoylderivat eine bedeutend größere Drehung zeigt.

Der Ersatz von Methyl durch Phenyl kann selbstverständlich nicht die Ursache dieser Anomalie sein, denn Benzoylessigsäurementhylester hat ja eine geringere spezifische Drehung als das Acetylderivat. Dafür befindet sich aber das Phenyl in der Stellung 1:5 zum Menthol und beeinflußt dieses, unter der Wirkung der $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ -Gruppe, in der oben besprochenen Weise.

¹⁾ Vgl. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 137.

²⁾ Bethmann, Zeitschr. phys. Chem. 5, 410 (1890).

Einführung einer ungesättigten Seitenkette.

Tabelle XII.

	$[\alpha]_D$	M_D
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	58,27°	163,3°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	57,27	161,6
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	41,31	147,2
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	45,44	162,8
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	51,40	175,9
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	52,35	180,2
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	etwa 56?	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	43,97	184,8

Die Einführung von *Allyl* oder *Phenallyl* in die β -Ketonsäureester ist optisch von sehr geringem Einflusse, die Drehungen sind sogar kleiner als die der einfachen Alkylverbindungen (vgl. Tabelle XII). Auch die entsprechenden gesättigten Ester drehen kaum anders. Die Lückenbindung übt eben, wie schon mehrfach gezeigt¹⁾, in der γ, δ -Stellung zum Carboxyl keinen die Drehung verstärkenden Einfluß mehr auf das asymmetrische Kohlenstoffatom aus, ja von dieser Stellung an kann die Wirkung sogar eine negative, Drehung vermindernde sein. Eine neue Bestätigung eines früher ausgesprochenen Satzes!

¹⁾ Rupe, diese Annalen **372**, 165 (1903); **369**, 366 (1909); **373**, 127 (1910). Hilditch, Journ. chem. Soc. **95**, 1570 (1909).