

Umlagerungsversuche.

Die *cis*-1-Phenyltrimethylen-*trans*-2,3-dicarbonsäure blieb sowohl beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 200°, wie auch bei dreistündigem Erhitzen mit 50-procentiger Schwefelsäure im Einschmelzrohr auf 160° unverändert. Es war weder Aufspaltung des Ringes, noch Umlagerung in ein Stereoisomeres eingetreten. Auch die Kalischmelze bei 215° verlief ergebnisslos; als wir aber dabei die Temperatur auf 240° steigerten, trat Aufschäumen und Braunfärbung ein, und aus der eine Stunde auf 235—240° erhaltenen Schmelze liess sich, allerdings mit geringer Ausbeute, eine Säure isoliren, welche aus kochendem Wasser in farblosen Nadelchen vom Schmp. 121° krystallisirte, gegen Permanganat in sodaalkalischer Lösung beständig war und bei der Analyse, die mit sehr wenig Substanz ausgeführt werden musste, auf die Formel $C_6H_5 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$ ziemlich stimmende Zahlen gab. Wir halten den Körper für das gesuchte Stereoisomere, wahrscheinlich die *cis*-1-Phenyltrimethylen-*cis-trans*-1,2-dicarbonsäure.

0.0547 g Subst.: 0.1295 g CO_2 , 0.0257 g H_2O .

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.05, H 4.9.

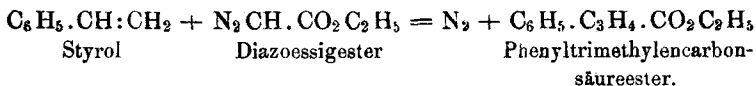
Gef. » 64.55, » 5.26.

638. Eduard Buchner und Josef Geronimus: Ueber
trans-Phenyltrimethylen-carbonsäure¹⁾.

[Aus dem chem. Laboratorium der landwirthsch. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 3. November 1903.)

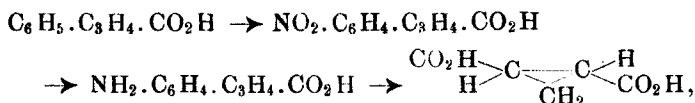
Nach früheren Feststellungen sind Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffdoppelbindung in offener Kette im Gegensatz zu derartigen Säureestern zur Addition von Diazoessigester wenig geneigt. Aus Styrol und der Diazoverbindung gelang es z. B. nicht, ein Anlagerungsproduct zu erhalten²⁾. Wir haben nunmehr bei höheren Temperaturen die beiden Körper doch noch zur Einwirkung auf einander gebracht; allerdings entweicht dabei Stickstoff, und es entsteht mit ein Drittel der theoretischen Ausbeute ein Trimethylderivat nach der Gleichung:



¹⁾ Vergl. die Inaug.-Dissertation von J. Geronimus, Berlin 1903.

²⁾ Buchner, Ann. d. Chem. 273, 224 [1893].

Die Reaction erfolgt also unter ähnlichen Umständen wie zwischen der Diazoverbindung und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Benzol, Toluol, Naphtalin, erst bei höherer Temperatur und unter Stickstoffabspaltung. Die Phenylgruppe des Styrols bleibt aber bei der Einwirkung von Diazoessigester, wenigstens soweit wir ermittelten, unangegriffen; das Hauptproduct war Permanganat-beständig und erwies sich als Phenyltrimethylencarbonsäureester. Wir haben zwar vergeblich versucht, durch Erhitzen des Calciumsalzes daraus Phenyltrimethylen zu isoliren, was jedoch dadurch erklärt wird, dass auch Trimethylen bei hohen Temperaturen — allerdings nur theilweise — in Propylen und etwas Aethylen zerfällt¹⁾. Ganz entsprechend konnten wir 1-Phenylpropen und Styrol in den erhaltenen Producten der trocknen Destillation des Calciumsalzes nachweisen. Phenyltrimethylen scheint wesentlich unbeständiger als Trimethylen zu sein und bei hohen Temperaturen vollständig zu zerfallen. Dagegen ist es gelungen, die fragliche Säure durch Nitriren, Reduciren und Oxydiren schrittweise zu *trans*-1.2-Trimethylen dicarbonsäure abzubauen:



wodurch ihre Natur als Trimethylenderivat und zugleich ihre Configuration als *trans*-Verbindung mit Vertheilung der zwei Substituenten auf die beiden Seiten der Ringebene bewiesen ist. Es besteht die Absicht, Phenyltrimethylen auf dem Wege über das Amin darzustellen.

Bei mehrtägigem Erhitzen von Styroidibromid und Diazoessigester auf dem Wasserbade konnte die erstere Substanz unverändert wiedergewonnen werden, während die Diazoverbindung grösstentheils in Pyrazolintricarbonsäureäthylester, Schmp. 99°, übergegangen war²⁾.

trans-1.2-Phenyl-trimethylen-carbonsäureäthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Am besten verläuft die Einwirkung von Diazoessigester auf Styrol (molekulare Mengen) in Einschmelzröhren, die im kochenden Wasserbad 12—15 Stunden erhitzt werden. Bei niederen Temperaturen und ohne Druckröhren geht die Reaction zu langsam vor sich, und es entstehen grosse Mengen von Metastyrol. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich starker Druck. Das Product wird im luftverdünnten Raum fractionirt; die Hauptmenge geht bei 15 mm Quecksilberdruck von

¹⁾ S. Tanatar, diese Berichte **32**, 1965, 1966, 2. Anm. [1899].

²⁾ Vergl. Buchner und C. von der Heide, diese Berichte **34**, 345 [1901].

144—148° über und bildet ein etwas gelbliches Oel von schwachem Geruch und der erwarteten Zusammensetzung, das, in Sodalösung suspendirt, gegen Permanganat beständig ist. Schliesslich gelang es, den Körper auch zum Krystallisiren zu bringen; er scheidet sich aus heissem Ligroin in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 39° ab. Analyse I ist mit öligem, Analyse II mit krystallisiertem Product ausgeführt.

I. 0.1810 g Sbst.: 0.5016 g CO₂, 0.1222 g H₂O. — II. 0.2435 g Sbst.: 0.6754 g CO₂, 0.1646 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.73, H 7.43.
Gef. » 75.58, 75.64, » 7.51, 7.55.

Molekulargewichtsbestimmung: Lösungsmittel 27.1 g Eisessig.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. Mol.-Gew. 190.

0.7580 g Sbst.: 0.57° Erniedrigung, gef. Mol.-Gew. 189. — 1.8381 g Sbst.: 1.33° Erniedrigung, gef. Mol.-Gew. 197.

trans-1.2-Phenyl-trimethylen-carbonsäure, C₆H₅.C₃H₄.CO₂H.

Die Verseifung des Esters wird durch alkoholisches Natriumäthylat, dem eine geringe Menge Wasser zugesetzt ist, in der Kälte oder durch Kochen mit Natronlauge bewerkstelligt. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt die Säure erst ölig aus, krystallisirt aber bald. Aus kochendem Wasser erhält man seiden glänzende Nadeln vom Schmp. 105°, die, in Soda gelöst, Permanganat nicht verändern.

0.3439 g Sbst.: 0.9332 g CO₂, 0.1923 g H₂O. — 0.3205 g Sbst.: 0.8706 g CO₂, 0.1820 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.02, H 6.23.
Gef. » 74.01, 74.07, » 6.25, 6.30.

Titration: 0.240 g Säure erforderten 15.1 ccm, ber. 14.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH.

0.211 » » » 13.2 » » 13.0 » »

Amid. Aus der Säure durch Phosphorpentachlorid und Ammoniak erhalten, bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 187—188°.

0.2518 g Sbst.: 0.6864 g CO₂, 0.1575 g H₂O. — 0.2055 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₀H₁₁ON. Ber. C 74.46, H 6.89, N 8.71.
Gef. » 74.34, » 6.98, » 8.84.

Von den Salzen der Säure sind Calcium-, Baryum-, Blei-, Kupfer- und Silber-Salz in Wasser schwer löslich.

Silbersalz. Aus der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes der Säure durch Silbernitrat als weisser, auch in kochendem Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt.

0.9240 g Sbst.: 0.1304 g Ag.

$C_{10}H_9O_2Ag$. Ber. Ag 40.15. Gef. Ag 40.25.

Calciumsalz. Die Ammoniumsalzlösung giebt mit Calciumchlorid eine farblose Fällung des Calciumsalzes, das, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, 2 Mol. Krystallwasser enthält und bei 120° wasserfrei wird.

0.4028 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0632 g CaO. — 0.3178 g Sbst. (lufttrocken): 0.0284 g H_2O (bei 120°).

$(C_{10}H_9O_2)_2Ca$. Ber. Ca 11.04. Gef. Ca 11.19.

$(C_{10}H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$. Ber. H_2O 9.04. Gef. H_2O 8.94.

Trockne Destillation des Calciumsalzes.

40 g entwässertes Calciumsalz wurden, mit 120 g Natronkalk vermischt, in neun Parthien unter vermindertem Druck überhitzt, wobei 15 g Rohdestillat resultirten, das nach dem Trocknen bei zweimaligem Fractioniren unter gewöhnlichem Druck folgende Fractionen lieferte:

| | | | |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| 1. —120° | 0.5 g | 3. 150—180° | 1.1 g |
| 2. 120—150° | 0.9 » | 4. 180—200° | 0.8 » |

Es hinterblieb ein beträchtlicher Rückstand, aus dem noch geringe Mengen eines Körpers abgeschieden werden konnten, der sich aus der blau fluorescirenden Aetherlösung in schwach gelblichen Blättchen vom Schmp. 162° abscheidet und den wir für ein Anthracenderivat halten.

α -Phenylpropen siedet bei 174°, β -Phenylpropen bei 155°; das isomere Phenyltrimethylen war also in Fraction 3 zu suchen. Die Fractionen entfärbten, in Sodalösung emulsionirt, sämtlich grosse Mengen von Permanganat, am wenigsten noch die 1., welche vermuthlich unter anderem Benzol enthielt. Die Fractionen 2—4 wurden nun in Chloroform gelöst und unter Kühlung Brom zugefügt, bis die Farbe stehen blieb. Im Vacuum vom Lösungsmittel befreit, erstarrten dann die Producte aus den Fractionen 2 und 3, während das aus 4 ölig blieb und nicht weiter untersucht wurde. Die Krystalle aus Fraction 2, zweimal aus 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei 73°, dem Schmelzpunkt des Styroldibromids, und änderten den Schmelzpunkt durch Zumischen von letzterer Substanz nicht; die Fraction enthielt also hauptsächlich Styrol, dessen Siedepunkt in der Literatur zu 145° angegeben ist. Das Bromproduct aus Fraction 3, farblose Nadeln, wurde ebenfalls zweimal aus 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann den Schmp. 64°. Das Gemisch der erhaltenen beiden Bromproducte verflüssigte sich bei 44—46°; es ist also der Körper aus Fraction 3 durchaus nicht etwa als unreines Styroldibromid zu betrachten, sondern als 1.2-Dibrompropylbenzol, das nach Rügheimer¹⁾ bei 66.5° schmilzt. Fraction 3 enthielt demnach hauptsächlich Allylbenzol (Phenyl-1-propen). Phenyltrimethylen war somit nicht nachzuweisen, denn es ist analog dem Verhalten des Trimethylens gegen Brom nicht wahrscheinlich, dass jener Körper schon in der

¹⁾ Ann. d. Chem. 172, 131.

Kälte und ohne Katalysator Brom unter Ringsprengung addirt und in 1,2-Dibrompropylbenzol übergeht.

Nitrophenyl-trimethylen-carbonsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Phenyltrimethylen-carbonsäure wurde in der Kälte in rauchende Salpetersäure eingetragen und das Ganze nach halbstündigem Stehen auf Eis gegossen. Die schwach gelbliche Nitrosäure, zweimal aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt bei 154° . Die Stellung der Nitrogruppe ist experimentell nicht bestimmt.

0.1616 g Sbst.: 0.3430 g CO_2 , 0.0649 g H_2O . — 0.2770 g Sbst.: 16.9 ccm N (18° , 758 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 57.93, H 4.38, N 6.77.

Gef. » 57.85, » 4.45, » 7.07.

Aminophenyl-trimethylen-carbonsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Die Reduction der Nitrosäure wurde mit Eisenvitriol und Ammoniak ausgeführt; nach Abfiltriren des Ferrihydroxyds wurde eingeeengt, mit Essigsäure angesäuert und durch Aether extrahirt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb die Aminosäure noch intensiv roth gefärbt und wurde für die Analyse daher mittels alkoholischer Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt, das sich aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt lag ganz unscharf bei $173-185^\circ$.

0.1771 g Sbst.: 10.6 ccm N (18° , 758).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.90.

trans-1,2-Trimethylen-dicarbon-säure.

Die Aminosäure wurde mit Permanganat zunächst in alkalischer Lösung behandelt und die Oxydation schliesslich in schwach saurer Lösung zu Ende geführt. Nachdem vom Braunstein abfiltrirt ist, wird angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete Aetherlösung hinterlässt beim Abdampfen farblose Krystalle, die, aus Aether mehrmals umkrystallisirt, bei 175° schmelzen, ein Schmelzpunkt, der sich auf Zumischen von reiner *trans*-1,2-Trimethylen-dicarbon-säure nicht ändert.

0.2012 g Sbst.: 0.3402 g CO_2 , 0.0870 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 46.13, H 4.65.

Gef. » 46.07, » 4.82.