

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. Fehling, H. v., Neues Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von C. Hell und C. Häußermann. Bd. 9, Liefgr. 6 und 7. Braunschweig 1915.
- 2133 Minovici, St., Vlahuta, E., Chimie Analitica. Vol. V.: Analiza biologica. Bukarest 1915. (Rumänisch.)

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

S. Gabriel: Über Darstellung und Verhalten einiger heterocyclischen Verbindungen. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
E. Beckmann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

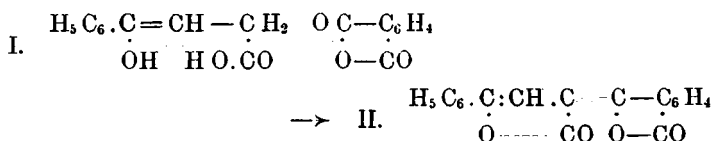
Mitteilungen.

116. W. Borsche und G. Heimbürger: Über Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure.

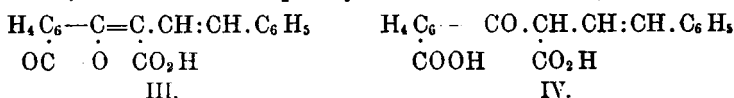
[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1915.)

Wenn man β -Benzoyl-propionsäure in Form ihres Na-Salzes mit Phthalsäure- und Essigsäureanhydrid erhitzt, reagiert sie in der Enolform als γ -Oxy-phenyl-isocrotonsäure (I.) und liefert das doppelt ungesättigte 1-Phthaliden-3-phenyl-crotonlacton (II.), das der eine von uns vor kurzem an dieser Stelle¹⁾ beschrieb:



Wir haben nun zur Abrundung dieser Versuchsreihe auch noch die nicht hydroxylierte Phenyl-isocrotonsäure der gleichen Behandlung unterworfen und so glatt das erwartete Kondensationsprodukt, α -Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure (III.), erhalten.

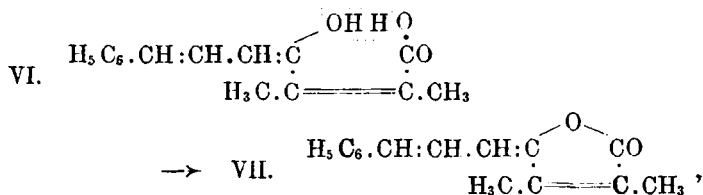


¹⁾ B. 47, 2708 [1914].

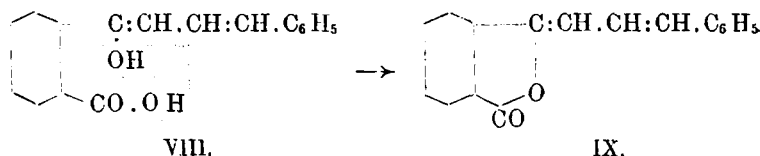
Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure kann aufgefaßt werden als Lacton der Enolform einer β, γ -ungesättigten β' -Ketonsäure, der α -Styryl-*o*-carboxybenzoyl-essigsäure (IV.). Sie sollte also nach Aufspaltung des Lactonringes CO_2 verlieren und sich in das zugehörige Keton, ω -Styryl-acetophenon-*o*-carbonsäure (V.),



verwandeln. Dabei bleibt dann freilich noch die Frage offen, ob diese nicht, weil β, γ -ungesättigt in Bezug auf das Keton-Carbonyl, entsprechend den Anschauungen von Thiele¹⁾ nur als Enol (VIII.) existieren und sich aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, ähnlich wie die Säure (VI.) aus Cinnamyliden-dimethyl-crotonlacton (VII.)²⁾:



alsbald zu Phthaliden-styryl-methan (IX.) lactonisieren wird:



Nach unseren Beobachtungen besteht in der Tat in dieser Hinsicht kein großer Unterschied zwischen beiden Verbindungen. Denn wenn auch unsere Säure sich in freiem Zustande einige Zeit zu halten scheint, so haben wir sie doch nicht mit Sicherheit als Keton charakterisieren können, sondern bei Versuchen in dieser Richtung sogleich Phthaliden-styryl-methan bzw. Derivate desselben erhalten, die keine Rückschlüsse auf die Konstitution des Ausgangsmaterials gestatteten.

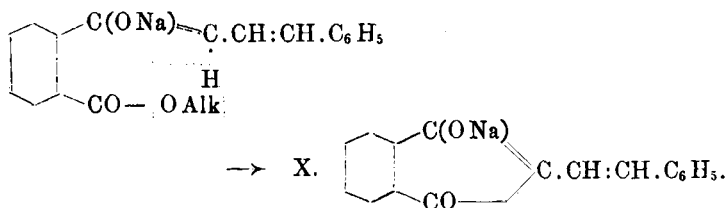
Phthaliden-styryl-methan bildet sich in kleinen Mengen bereits bei der Kondensation von Phenyl-isocrotonsäure und Phthalsäureanhydrid, reichlicher aus fertiger Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure bei vorsichtigem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt und, wie wir bei Esterifizierungsversuchen damit fanden, besonders glatt, wenn man sie mit alkoholischer Schwefelsäure kocht. Nach unseren früheren Erfahrungen am Phthaliden-*p*-tolyl-crotonlacton³⁾ hofften wir von ihm

¹⁾ A. 306, 240 [1899].

²⁾ Thiele l. c.

³⁾ l. c.

aus durch Anlagerung von Na-Methylat oder -Äthylat wenigstens zu beständigen Estern der unbeständigen ω -Styryl-acetophenon- α -carbon-säure gelangen zu können. Aber auch diese Ester erwiesen sich als außerordentlich veränderlich. Sie gaben den aufgenommenen Alkohol sogleich in anderer Richtung wieder ab und lieferten die Na-Ver-bindung des 2-Styryl-1.3-diketo-hydrindens (X.),



Experimentelles.

Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (III.).

18.4 g feingepulvertes und bei 110° getrocknetes phenyl-isocroton-saures Natrium werden 12–14 Stunden mit 14.8 g Phthalsäureanhydrid und 20 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt¹⁾. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei sehr bald gelb und erstarrt beim Erkalten zu einem harten Kuchen, der erst mit 150 ccm Wasser, dann dreimal mit je 75 ccm Alkohol ausgekocht und schließlich auf dem Filter mit etwas Äther ausgewaschen wird. Man bekommt so etwa 12 g Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure, hinreichend rein für präparative Zwecke (Schmelzpunkt nicht ganz scharf oberhalb 245°). Eine weitere Menge davon, 2–3 g, scheidet sich aus den vereinigten alkoholischen Mutterlaugen allmählich ab, wenn man sie einengt und dann einige Tage im geschlossenen Gefäß sich selbst überläßt. Sie ist aber meist durch Phthaliden-styryl-methan verunreinigt und muß davon durch Lösen in Sodalaug oder Krystallisation aus Eisessig befreit werden. Das letzte Filtrat liefert bei völligem Verdunsten nur noch ein zähes, dunkelgelbes Harz.

Die rohe Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure bildet ein schwefelgelbes Pulver, das sich schwer in Alkohol und Chloroform,

¹⁾ Auch die Kondensation von Na-Phenyl-isocrotonat mit aromatischen Aldehyden läßt sich schon bei Wasserbad-Temperatur mit gutem Erfolg durchführen: 18.4 g Na-Salz, 12 g Benzaldehyd und 14 ccm Acetanhydrid ergaben nach 6-stündigem Erhitzen 11 g reiner Benzal-phenyl-isocrotonsäure (Schmp. 167 – 168°) und 1.2 g Diphenyl-butadien (Schmp. 148 – 149°).

leichter in Aceton oder siedendem Eisessig löst und daraus in feinen, gelben, bei 252° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Beim Betupfen mit SO_4H_2 färben sie sich orange.

0.1957 g Sbst.: 0.5293 g CO_2 , 0.0767 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 79.95, H 4.14.

Gef. » 79.67, » 4.38.

ω -Styryl-acetophenon-*o*-carbonsäure (α -*o*-Carboxyphenyl- δ -phenyl- α -oxy-butadien?), $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (V. bzw. VIII.).

Von der berechneten Menge verdünnter Sodalösung wird Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure namentlich bei gelindem Erwärmen leicht mit gelber Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder gefällt. Kocht man sie aber kurze Zeit mit einem Überschuß von Natriumcarbonat, so bekommt man beim Ansäuern nicht mehr das Ausgangsmaterial, sondern einen gelblichen, flockig-amorphen Niederschlag; er ballt sich unter CO_2 -Entwicklung schnell zu einem zähen Harz zusammen, das sich noch glatt in kalter Soda-lauge löst und allem Anschein nach die erwartete ω -Styryl-acetophenon-*o*-carbonsäure ist. Krystallisiert haben wir sie freilich auf keine Weise erhalten können, weder aus Alkohol, noch aus Äther, noch aus Benzol + Ligroin. Sie läßt sich aber durch Versetzen ihrer Eisessiglösung mit etwas Eisessig-Salzsäure oder durch kurzes Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure leicht in das gut krystallisierende Phthaliden-styryl-methan überführen. In soda-alkalischer Lösung vereinigt sie sich mit Diazobenzol zu einem Azokörper, der sich beim Ansäuern in roten, amorphen Flocken absetzt. Mit Phenyl-carbaminsäurehydrazid, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin liefert sie ebenfalls nur amorphe, nicht näher charakterisierbare Produkte.

Phthaliden-styryl-methan, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (IX.).

Phthaliden-styryl-methan entsteht, wenn auch in stark verunreinigter Form, wenn man Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf etwa 270° erhitzt. Man erhält eine braune, beim Erkalten größtenteils erstarrende Schmelze, die beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol reichlich gelbe, rundliche Krystallaggregate der carboxylfreien Verbindung liefert. Präparativ vorteilhafter gewinnt man diese aber, indem man Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure mit Alkohol und Schwefelsäure kocht (auf 10 g 90 bzw. 10 ccm), bis sie völlig in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten fallen etwa 80% der Theorie an Phthaliden-styryl-methan als hellgelbes Krystallpulver aus, der Rest bleibt, anscheinend durch etwas Phthaliden-phenyl-iso-

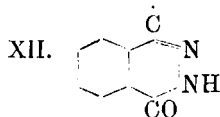
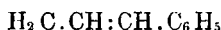
crotonsäure-ester verunreinigt, in den Mutterlaugen. Nach dem Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol schmilzt es bei 144—145°.

0.1521 g Subst.: 0.4573 g CO₂, 0.0698 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₂. Ber. C 82.20, H 4.87.

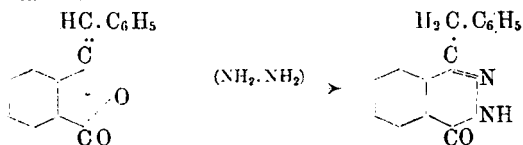
Gef. » 82.00, » 4.87.

Phthaliden-styryl-methan gibt beim Kochen mit Wasser, Alkohol und etwas Natriumcarbonat bald eine klare Lösung, aus der sich beim Ansäuern ein dunkelgelbes Harz (ω -Styryl-acetophenon-o-carbonsäure) abscheidet; ihre rote Farbe deutet darauf hin, daß die Phthaliden-Verbindung dabei bereits spurenweise zu Styryl-diketo-hydrinden umgelagert wird. In trockenem Chloroform addiert es glatt nur ein Molekül Brom. Das Dibromid bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in krystallinischer Form zurück; es ist praktisch unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, leicht in Chloroform, Eisessig oder Essigester. Aus letzterem setzt es sich beim Verdunsten in weißen, seidenglänzenden Nadeln ab, die sich bei 159—160° unter Aufschäumen verflüssigen. Durch Phenylhydrazin in Eisessig wird es auch bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht verändert. Mit Hydrazin verbindet es sich unter denselben Bedingungen zu einer schön krystallisierenden Substanz C₁₇H₁₃ON₂, die weder saure noch basische Eigenschaften besitzt, also kein substituiertes *N*-Aminophthalimid, sondern wahrscheinlich das Phthalazon (XII.) ist¹⁾:



Zu seiner Bereitung erwärmten wir 1 g Phthaliden-styryl-methan in 30 ccm Eisessig mit 1 g 90-prozentigem Hydrazinhydrat und 15 ccm Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbad. Dabei begannen sich bald gelbliche flache Nadeln aus der Flüssigkeit abzuscheiden, die nach dem Erkalten abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert bei 201° schmolzen.

¹⁾ Über eine verwandte Reaktion, Bildung von Benzyl-phthalazon aus Benzal-phthalid:



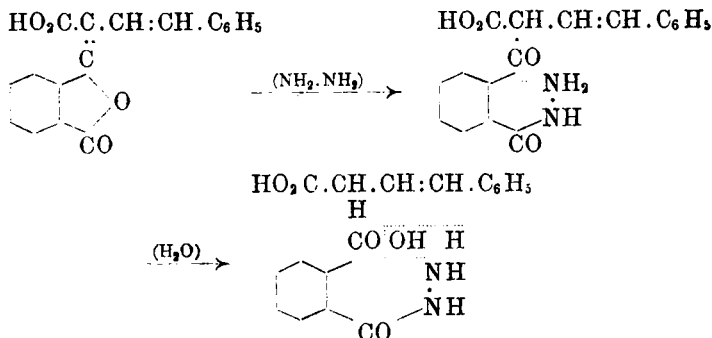
siehe Bromberg, B. 29, 1434 [1896].

0.2101 g Sbst.: 0.6012 g CO₂, 0.1063 g H₂O.

C₁₇H₁₃O N₂. Ber. C 77.81, H 5.38.

Gef. » 78.04, » 5.66.

Dieselbe Substanz bildet sich unter den gleichen äußeren Umständen auch direkt aus Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure und Hydrazinhydrat. Läßt man aber beide in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so findet man daneben noch etwas Phthalsäure-hydrazid, das bei der Anlagerung von Hydrazin an Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure durch »Säurespaltung« des Zwischenprodukts entstanden ist:



1.5 g Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure wurden mit der gleichen Menge Hydrazinhydrat in 30 ccm Alkohol einige Stunden erwärmt, danach mit einem geringen Überschuß von Salzsäure versetzt sich selbst überlassen. Das Gemisch war am nächsten Morgen zu einem Brei weißer Krystallnadeln erstarrt, der abgesaugt und mit heißer verdünnter Sodalösung ausgezogen wurde. Dabei blieb die Hauptmenge ungelöst; sie erwies sich nach dem Umkrystallisieren identisch mit dem Phthalazon aus Phthaliden-styryl-methan. Das alkalische Filtrat davon gab mit Salzsäure eine weiße, krystalline Fällung, die sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol löste und daraus in feinen, weißen Nadelchen absetzte. Sie gaben sich durch ihren über 300° liegenden Schmelzpunkt und ihren N-Gehalt als Phthalsäure-hydrazid¹⁾ zu erkennen:

0.1870 g Sbst.: 29 ccm N (17°, 745 mm).

C₈H₆O₂N₂. Ber. N 17.28. Gef. N 17.65.

2-Styryl-1.3-diketohydrinden, C₁₇H₁₂O₂ (X.).

6.2 g Phthaliden-styryl-methan werden in 125 ccm Methylalkohol suspendiert, 0.6 g Na in 60 ccm Methylalkohol hinzugefügt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis eine klare, dunkelrote Lösung

¹⁾ Försterling, J. pr. [2] 51, 376 [1895].

entstanden ist. Wird sie nach dem Erkalten salzsauer gemacht, so fallen violett gefärbte, amorphe Flocken aus, die bei weiterem Verweilen in der Mutterlauge allmählich weiß werden (Übergang des dem gefärbten Na-Salz entsprechenden Keto-Enols in das ungefärbte Diketon?) und aus heißem Alkohol in weißen, bei 162° schmelzenden Nadelchen herauskommen. Die Ausbeute daran beträgt etwa 90% der Theorie; sie vermindert sich um beinahe die Hälfte, wenn man den Methyl- durch Äthylalkohol ersetzt.

0.1667 g Sbst.: 0.5048 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

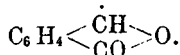
C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.20, H 4.87.

Gef. » 82.39, » 5.07.

Mit Hydroxylamin und Phenylcarbaminsäure-hydrazid vereinigt sich Styryl-diketohydrinden zu gut krystallisierenden Verbindungen die wir aber nicht näher untersucht haben. Durch Phenylhydrazin und Eisessig wird es in ein dunkelbraunes Harz verwandelt.

α -Phthalidyl- γ -phenyl-buttersäure-äthylester,

H₅C₂O₂C.CH.CH₂.CH₂.C₆H₅



Der glatte Übergang von Phthaliden-phenyl-isocrotonsäure in Phthaliden-styryl-methan beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure veranlaßte uns, des Vergleichs halber auch die zugehörige gesättigte Lactonsäure, α -Phthalidyl- γ -phenyl-buttersäure, derselben Behandlung zu unterwerfen. Wir gewannen sie, indem wir 2 g der ungesättigten Verbindung mit der berechneten Menge Natriumcarbonat zusammen in 75 ccm warmem Wasser lösten. Nach dem Erkalten fügten wir etwas Pd-Kolloid hinzu und schüttelten mit Wasserstoff ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene phthaliden-phenylisocrotonsäure Natrium, das mit fortschreitender Reduktion vollkommen in Lösung ging. Salzsäure fällte die neue Säure als klare, gelbliche, zähflüssige Masse, die auch bei längerem Aufbewahren im Exsiccator nicht erstarrte und deshalb ohne weitere Reinigung mit alkoholischer Schwefelsäure verestert wurde. Der Ester blieb in rohem Zustande ebenfalls flüssig, wurde aber nach einmaliger Destillation unter 12 mm Druck schnell krystallin und ließ sich nun durch wiederholtes Umlösen aus Ligroin leicht weiter reinigen. Er bildete schließlich weiße, seiden-glänzende Nadelchen vom Schmp. 68—69°.

0.1380 g Sbst.: 0.3750 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 74.04, H 6.23.

Gef. » 74.11, » 6.44.