

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der  
Universität Würzburg.

---

Ueber geometrisch isomere Abkömmlinge des  
Formylpropionsäureesters;

von *Wilhelm Wislicenus* und *Charles L. Wolff*.

---

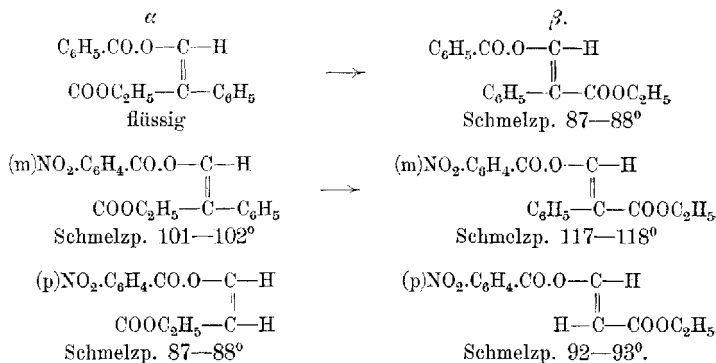
In früheren Untersuchungen ist gezeigt worden, dass sich aus dem Formylphenylessigester<sup>1)</sup> und dem Formylessigester<sup>2)</sup> Acylderivate der beiden geometrisch isomeren Enolformen darstellen lassen. Die als  $\alpha$ -Verbindungen bezeichneten Benzoate bzw. m- oder p-Nitrobenzoate entstehen, wenn man die Säurechloride auf die festen in Aether suspendirten Natriumverbindungen der Ester einwirken lässt. Die höher schmelzenden  $\beta$ -Verbindungen bilden sich dagegen, wenn die Einwirkung in wässriger Lösung vor sich geht.

Beim Formylphenylessigester konnten durch andauerndes Erhitzen die  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Verbindungen verwandelt werden. Die letzteren müssen also als die begünstigteren Formen angesehen werden und man hat darin einen Anhaltspunkt, ihre geometrische Configuration wenigstens mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit festzulegen. Beim Formylessigester gelang eine solche Ueberführung nicht, aber wohl nur aus nebensächlichen Gründen, der grösseren Flüchtigkeit und der leichteren Zersetzlichkeit der p-Nitrobenzoate. Nachstehende Tabelle enthält die dargestellten Körper:

---

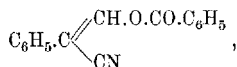
<sup>1)</sup> Diese Annalen **312**, 38 (1900).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **316**, 18.



Obwohl nun schon früher von Claisen, Bishop und Sinclair<sup>3)</sup> auch beim Formylkampher ähnliche Verhältnisse gefunden worden sind, so geben wie es scheint, doch nicht alle Formylverbindungen unter den gleichen Umständen isomere Benzozate.

So konnten wir bisher sowohl beim Formylbenzylecyanid, als auch beim Formylbernsteinester nur ein einziges Benzozat herstellen, gleichgültig ob Benzoylchlorid auf die in Aether suspendirte oder in Wasser gelöste Natriumverbindung zur Reaction kam. Der erstere Körper,



schmilzt bei 117—118° und ist schon von Walther und Schickler<sup>4)</sup> dargestellt worden.

0,1610 g gaben 0,4536 CO<sub>2</sub> und 0,0644 H<sub>2</sub>O.

0,3222 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 18° und 741 mm Druck.

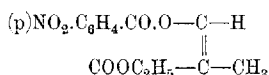
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	
C	77,1	77,3
H	4,4	4,4
N	5,6	5,4

<sup>3)</sup> Diese Annalen **281**, 314 (1894).

<sup>4)</sup> Journ. f. pract. Chem. **55**, 340. Dort wird der Schmelzpunkt zu 116—117° angegeben.

Ganz analog wie die eingangs erwähnten Ester verhält sich aber wieder der Formylpropionsäureester. Seine Natriumverbindung  $\text{CH}(\text{ONa}) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  lässt sich leicht in der gewöhnlichen Weise darstellen, indem man metallisches Natrium in die ätherische Lösung des Esters bringt. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung scheidet sie sich als weisses Pulver ab.

*$\alpha$ -p-Nitrobenzoat des Formylpropionesters,*



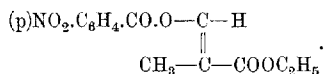
Paranitrobenzoylchlorid wurde in der 25fachen Menge trocknen und alkoholfreien Aethers gelöst und die berechnete Menge (ein Mol.) der Natriumverbindung unter Kühlung in feingepulvertem Zustande allmählich eingetragen. Die Umsetzung scheint sehr leicht zu erfolgen. Nach 24stündigem Stehen wurde die Aetherlösung abfiltrirt und verdunsten gelassen. Der Rückstand krystallisirt leicht. Er ist das p-Nitrobenzoat des Formylpropionsäureesters, wahrscheinlich von der oben angegebenen Raumformel. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Körper rein und schmilzt bei 120—121°.

0,1562 g gaben 0,3246  $\text{CO}_2$  und 0,0642  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1332 g „ 6,15 ccm Stickgas bei 10° und 734 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$	
C	55,9	56,1
H	4,7	4,5
N	5,0	5,2

In kleiner Menge ist er unzersetzt und ohne Aenderung des Schmelzpunktes destillirbar, bei 300° zersetzt er sich vollständig. Wenn man ihn dagegen im geschlossenen Rohre langsam auf 240—250° erhitzt und die Temperatur nach Erreichung dieses Punktes wieder sinken lässt, so färbt er sich zwar sehr dunkel, kann jedoch durch Umkrystallisiren aus Alkohol wieder rein gewonnen werden. Der Schmelzpunkt ist dann auf 140° bis 142° gestiegen: die  $\alpha$ -Verbindung hat sich ziemlich glatt in nachstehend beschriebene  $\beta$ -Verbindung verwandelt.

*$\beta$ -p-Nitrobenzoat des Formylpropionsäureesters,*

Abgesehen von der eben erwähnten Darstellung dieses Körpers durch Erhitzen der  $\alpha$ -Verbindung kann man ihn auch direct erhalten, wenn man die kalte wässrige und mit wenig Alkali versetzte Lösung des Natriumformylpropionsäureesters anhaltend mit feingepulvertem p-Nitrobenzoylchlorid schüttelt. Die weisse, ausgeschiedene Masse wurde mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt ist dann 140—142°.

0,2142 g gaben 0,4408 CO<sub>2</sub> und 0,0822 H<sub>2</sub>O.

0,3000 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 19° und 747 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> N	
C	55,9	56,1
H	4,7	4,3
N	5,0	5,3

Der Körper kann auf 240—250° erhitzt werden, ohne dass er sich wesentlich zersetzt. Auch der Schmelzpunkt ist unverändert, wenn man die Schmelze wieder aus Alkohol umkrystallisirt.

Die  $\beta$ -Verbindung ist also die entschieden beständigere Form. Es kann ihr deshalb die geometrische Configuration zugeschrieben werden, welche höchstwahrscheinlich die begünstigtere Atomgruppierung aufweist. Als solche muss man ohne Zweifel diejenige ansehen, bei der die negativen Gruppen [NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>] und [COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] räumlich getrennt, dagegen der positiven Gruppe [CH<sub>3</sub>] bzw. dem positiven H-Atom benachbart sind. Für die  $\alpha$ -Verbindung gilt das Umgekehrte.