

der Azthioniumkörper gehabt haben, bleibt späterer ausführlicher Mittheilung vorbehalten.

Zum Schlusse mag hier noch erwähnt werden, dass aus Azoxonium- und Azthionium-Salzen durch energische Oxydation die Azoxone und Azothione entstehen, welche vollkommene Analoga des Aposafranons sind. Diese interessanten Körper werden ebenfalls später beschrieben werden.

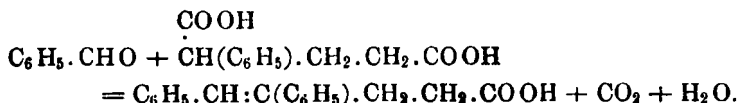
Genf, November 1901. Chem. Universitätslaboratorium.

620. Fr. Fichter und Otto Merckens: Ueber die α -Phenylglutarsäure und die $\gamma\delta$ -Diphenyl-allylessigsäure.

(Eingegangen am 3. December 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels).

Bei Gelegenheit der Beschreibung der α -Aethylidenglutarsäure¹⁾ wurde erwähnt, dass Versuche zu einer directen Darstellung dieser Säure durch Condensation von Glutarsäure mit Acetaldehyd resultatlos verliefen. Auch Fittig²⁾ hat bei Condensation des sonst so leicht reagirenden Benzaldehyds und Isovaleraldehyds mit Glutarsäure nur sehr mässige Ausbeuten erzielt.

Ausgehend von der Ansicht, dass die Reactionsträgheit der Glutarsäure behoben werden könne durch die Einführung negativer Reste in die α -Stellung, haben wir nun die α -Phenylglutarsäure dargestellt und in Form ihres Natriumsalzes mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid in Reaction gebracht. Dabei entstand unter Kohlendioxydabspaltung eine einbasische $\gamma\delta$ -ungesättigte Säure, die als $\gamma\delta$ -Diphenyl- $\gamma\delta$ -pentensäure oder $\gamma\delta$ -Diphenyl-allylessigsäure zu bezeichnen ist:



Die Bildung der $\gamma\delta$ -Diphenylallylessigsäure repräsentirt die einfachste, auf dem Wege der Condensation mit Aldehyden zu erzielende Synthese einer $\gamma\delta$ -ungesättigten Säure und ist der directen, von Perkin ausgeführten Synthese der $\beta\gamma$ -ungesättigten Phenylisocrotonsäure aus Benzaldehyd mit Bernsteinsäure an die Seite zu stellen. Bei jener Synthese freilich entsteht in erster Linie die von Fittig und Jayne³⁾ entdeckte Phenylparaconsäure, während wir — wenigstens in unseren

¹⁾ Fichter und Eggert, diese Berichte **31**, 1998 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. **282**, 334 [1894]. ³⁾ Ann. d. Chem. **216**, 97 [1883].

bisherigen Versuchen — die hier als Zwischenproduct zu erwartende δ -Lactonsäure nicht haben fassen können. Vielleicht gelingt dies doch unter geeigneten Versuchsbedingungen; wir werden übrigens das hier angewandte synthetische Princip auch noch nach anderen Richtungen weiter bearbeiten.

α -Phenylglutarsäure.

Die α -Phenylglutarsäure wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt:

I. Durch Einwirkung des Esters der nach Spiegel¹⁾ bereiteten Chlorhydratropasäure auf Natracetessigester resultirt der α -Phenyl- α' -acetyl-glutarsäureester als farbloses Oel vom Sdp. 189° bei 11 mm Druck.

$C_{17}H_{22}O_3$. Ber. C 66.66, H 7.19.
Gef. » 66.57, » 7.50.

Der α -Phenyl- α' -acetylglutarsäureester wird durch Kochen mit drei Aequivalenten Kaliumhydroxyd in 25-procentiger alkoholischer Lösung gespalten in Essigsäure und α -Phenylglutarsäure.

II. Durch Einwirkung von β -Jodpropionsäureester auf die Natriumverbindung des von W. Wislicenus²⁾ entdeckten Phenylmalonsäureesters entsteht der 1-Phenylpropan-1.1.3-tricarbonensäureester als dickes Liquidum vom Sdp. $219-221^{\circ}$ bei 13 mm Druck³⁾.

$C_{13}H_{24}O_6$. Ber. C 64.29, H 7.14.
Gef. » 64.21, » 7.08.

Der 1-Phenylpropan-1.1.3-tricarbonensäureester wird beim Kochen mit Salzsäure verseift und unter gleichzeitiger Kohlendioxydabspaltung in α -Phenylglutarsäure übergeführt.

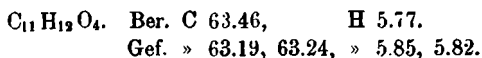
Die auf dem einen oder anderen Wege gewonnene α -Phenylglutarsäure wird am besten gereinigt durch Umwandlung in das Calciumsalz, das sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung in weissen, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Krusten abscheidet: die beiden Analysen beziehen sich auf Salze aus nach der I. und nach der II. Methode dargestellter Säure.

$C_{11}H_{10}O_4Ca + 4H_2O$. Ber. Ca 13.33, H₂O 18.00.
Gef. » 13.13, 13.00, » 17.83, 17.97.

¹⁾ Diese Berichte 14, 235 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 27, 795, 1091 [1894].

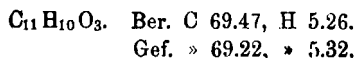
³⁾ Wir haben, um uns von der Brauchbarkeit dieses Verfahrens zu überzeugen, zuerst aus Phenylmalonsäureester und Monochloressigsäureester den 1-Phenyläthan-1.1.3-tricarbonensäureester und daraus Phenylbernsteinsäure dargestellt: der 1-Phenyläthan-1.1.3-tricarbonensäureester ist isomer mit dem Phenylcarboxylbernsteinsäureester von Alexander. Ann. d. Chem. 258, 71 [1890].

Die aus dem reinen Calciumsalz in Freiheit gesetzte α -Phenylglutarsäure kann aus Benzol oder aus Aether-Petroläther krystallisirt werden, in kleinen Kryställchen vom Schmp. 82—83°. Die Analysen beziehen sich wieder auf Säuren verschiedener Darstellung:



α -Phenylglutarsäure ist sehr schwer in reiner, trockner, krystallinischer Form aufzubewahren: denn sie geht schon beim Liegen in trockner Luft, rasch im Exsiccator zum Theil in das Anhydrid über, wodurch sie klebrige Beschaffenheit annimmt.

Das α -Phenylglutarsäureanhydrid lässt sich aus der Säure quantitativ durch Destillation im Vacuum darstellen: es siedet bei 218—230° unter einem Druck von 13 mm und krystallisirt aus Aether in hübschen kleinen Nadelchen vom Schmp. 95°¹⁾.

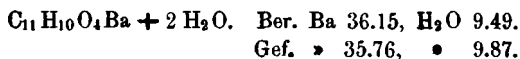


Wird das Anhydrid mit Wasser gekocht, so erhält man nach dem Abkühlen der Lösung grosse farblose Nadeln der mit einer Molekel Wasser krystallisirten α -Phenylglutarsäure, die indess leicht verwittern:



Zur Charakterisirung der α -Phenylglutarsäure mögen noch folgende Salze dienen:

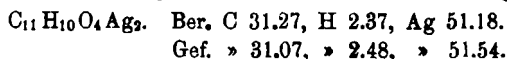
Baryumsalz: scheidet sich aus kaltgesättigter Lösung im Vacuumexsiccator in Form von undeutlich krystallinischen Häuten ab.



Zinksalz: krystallisirt aus der gesättigten Lösung im Exsiccator in büschelförmig gruppirtten Nadelchen. Es ist in heissem Wasser viel weniger löslich als in kaltem, fällt aber beim Erhitzen der Lösung in Form von Oeltropfen aus.



Silbersalz: lichtempfindlicher weisser Niederschlag.



¹⁾ Auch bei der $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure zeigt das Anhydrid einen höheren Schmelzpunkt als die Säure, was Auwers (diese Berichte 28, 1130 [1895]) auf Rechnung der β -Stellung der beiden Methylgruppen schreibt.

Condensation von Benzaldehyd mit α -phenylglutarsaurem Natrium¹⁾.

α -Phenylglutarsaures Natrium wurde bei 120—130° zum constanten Gewicht getrocknet, auf das feinste gepulvert und dann mit je einem Molekulargewicht Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid im Paraffinbade 50 Stunden schliesslich bis auf 155° (weil erst bei dieser Temperatur sichtbare Reaction eintrat) erhitzt, wobei eine schwache Kohlendioxydentwicklung deutlich beobachtet werden konnte. Das nach dem Abblasen des nicht in Reaction getretenen Benzaldehyds gewonnene Product stellte einen Harzkuchen dar, der durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat allmählich fast vollkommen gelöst und in ein Gemenge von Calciumsalzen übergeführt wurde, die sich in ein sehr schwer lösliches, in Häuten ausfallendes, neues Salz und in α -phenylglutarsaures Calcium trennen liessen.

Aus dem schwer löslichen Calciumsalz resultirt beim Ansäuern die $\gamma\delta$ -Diphenyl-allylessigsäure, die durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Aether-Petroläther in farblosen hübschen Nadelchen vom Schmp. 106° erhalten wird.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 80.95, H 6.35.

Gef. » 80.75, » 6.48.

Titration: 0.3031 g Säure verbrauchten 12.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge, statt 12.03.

Die alkalische Lösung der Säure entfärbt Permanganat sofort.

Calciumsalz: aus der mit Natronlauge neutralisirten Lösung durch Chlorcalcium als weisser, anscheinend amorpher Niederschlag gefällt, zeigte es einen Wassergehalt zwischen $1\frac{1}{2}$ und 2 Mol. und nach dem Trocknen bei 150° die folgende Zusammensetzung:

$C_{34}H_{30}O_4Ca$. Ber. Ca 7.38. Gef. Ca 7.35.

Baryumsalz: bereitet wie das Calciumsalz.

$C_{34}H_{30}O_4Ba + 2H_2O$. Ber. Ba 20.29, H_2O 5.33.

Gef. » 20.13, » 5.15.

Durch Behandlung der $\gamma\delta$ -Diphenylallylessigsäure mit Eisessig-Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, neben etwas Harz, ein Oel, das sich in das $\gamma\delta$ -Diphenylvalerolacton überführen lässt. Letzteres, der mit Natriumcarbonat alkalisirten Lösung durch Aether entzogen, wird durch Verdunsten der ätherischen Lösung in hübschen Krystallen vom Schmp. 59—60° erhalten.

¹⁾ A. Michael, Diese Berichte 34, 918 [1901], hält es für richtiger zu sagen: »Condensation von Benzaldehyd mit (in unserem Fall) α -Phenylglutarsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsäurem Natrium« — wir haben indess keine Versuche darüber angestellt, ob unter den Bedingungen unserer Reaction wirklich zuerst die Bildung des α -Phenylglutarsäureanhydrids erfolgt.

$C_{17}H_{16}O_2$. Ber. C 80.95, H 6.35.
Gef. » 80.79, » 6.47.

Die Bildung des $\gamma\delta$ -Diphenylvalerolactons verläuft analog der Bildung des Valerolactons aus der Allylessigsäure¹⁾.

Basel, December 1901, Universitätslaboratorium.

621. W. O. Emery: Ueber Derivate des Pyrimidins.

(Eingeg. am 3. December 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Nachfolgende Versuche, welche ursprünglich die Darstellung des Pyrimidins als Ziel verfolgten, sind vor mehreren Jahren begonnen worden, mussten jedoch wegen anderer Arbeiten zeitweise unterbrochen werden. Inzwischen haben nun Gabriel und Colman²⁾ gezeigt, dass man gechlorte Abkömmlinge sowohl des Methyluracils wie der Barbitursäure in den gesuchten Körper verwandeln kann. So entsteht z. B. aus Trichlorpyrimidin bei der Reduction mit Zinkstaub und Wasser das Pyrimidin, während Methylchlorpyrimidin bei gleicher Behandlung das Methylpyrimidin liefert, welches Letzteres dann durch Oxydation der Methylgruppe und nachfolgende Abspaltung von Kohlensäure in das Pyrimidin übergeht.

Diese Reaction ist allerdings keine quantitative, immerhin die einzige, die ich bis jetzt, nach vielen vergeblichen Versuchen mit Tetrahalogenderivaten des Pyrimidins, mit Erfolg anwenden konnte.

Als Ausgangsmaterial wählte ich Tartronylharnstoff (Dialursäure), einen aus Harnsäure leicht zugänglichen Körper. Phosphorpentachlorid führt Letzteren in das zuerst von Ciamician und Magnaghi³⁾ aus Alloxan dargestellte Tetrachlorpyrimidin über. Zu diesem Zweck wird Tartronylharnstoff (1 Molekül) mit Phosphoroxychlorid befeuchtet, sodann mit Phosphorpentachlorid (4 Moleküle) versetzt und auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung gänzlich aufhört. Das Reactionsproduct erhitzt man dann in zugeschmolzenen Röhren im Oelbade etwa eine halbe Stunde auf 120°. Das gebildete rothgelbe Oel wird auf Eisstücke gegossen und nach Zersetzung der Phosphorverbindungen der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Es geht ein farbloser, öliger Körper von penetrantem, mäuseähnlichem Geruch über. Derselbe erstarrt schon im Kühlrohr zu einer weissen Krystallmasse, die den Schmp. 68°

¹⁾ Fittig und Messerschmidt, Ann. d. Chem. 208, 92 [1891].

²⁾ Gabriel und Colman, diese Berichte 32, 1534 [1899]. Gabriel, ebenda 33, 3667 [1900].

³⁾ Diese Berichte 18, 3444 [1885].