

Mittheilungen.

291. C. Böttlinger: Einführung aromatischer Kohlenwasserstoffe
in fette Keton- und Aldehydsäuren.¹⁾

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akad. der Wissenschaften
in München.]

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

a) Brenztraubensäure.

Die Brenztraubensäure reagirt, wenn sie in geeigneten Verhältnissen mit Benzol, Toluol, Aethylbenzol, Cumol, Metaxylol, Cymol, Mesitylen, also mit einer grossen Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche den verschiedensten Reihen angehören, zusammengebracht wird in der Weise, dass an die Stelle des doppelt gebundenen Ketonsauerstoffatoms zweimal der um ein Atom Wasserstoff verminderde Atomcomplex des Kohlenwasserstoffs tritt. So liefert z. B. Benzol die α -Diphenylpropionsäure, Toluol die α -Ditolylpropionsäure, Aethylbenzol die α -Di-Aethylphenyl-propionsäure u. s. w. Die Reaktion verläuft glatt. Die Condensationsprodukte lassen sich leicht reinigen, die α -Ditolylpropionsäure z. B. scheidet sich schon bei der Bereitung in grossen wohlangebildeten Krystallen ab. Die Krystallform der Säuren ist verschieden; die α -Diphenylpropionsäure bildet würfelförmige Krystalle, welche man bei oberflächlicher Untersuchung für rechtwinklig halten könnte, die α -Ditolylpropionsäure entschieden schiefwinklige, wahrscheinlich monokline würfelförmige Krystalle, die α -Di-Aethylphenyl-propionsäure dagegen platte vierseitige Tafeln. Die Condensationsprodukte scheinen um so niedriger zu schmelzen, je höher ihr Molekulargewicht ist und sind in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Sie werden im Wesentlichen nach einem und demselben Verfahren dargestellt. Die Darstellungsmethode der α -Diphenylpropionsäure werde ich etwas ausführlicher beschreiben.

1. α -Diphenylpropionsäure.

In das zehnfache Volum auf — 10° abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure wird Brenztraubensäure vorsichtig eingetröpfelt, so dass

¹⁾ Ich veröffentliche diese Arbeit schon jetzt, weil ich durch Veränderung meiner Lebensstellung nicht in der Lage bin zu wissen, wann ich auf den Gegenstand zurückkommen kann. Die Condensationsprodukte der Brenztraubensäure mit Phenolen werde ich später beschreiben.

das Quecksilber eines eingetauchten Thermometers den Nullpunkt nie überschreitet, dann Benzol zugegeben und fleissig umgeschüttelt. Es findet zunächst eine nur ganz geringfügige Reaktion statt, da das Benzol in Berührung mit der kalten Säure gefriert und dann von derselben nicht benetzt wird. Wenn aber das Gefäss aus der Kältemischung herausgenommen und der Inhalt desselben durchgeschüttelt wird, dann ist die Reaktion schon nach kurzer Zeit beendet, meist schon bevor die Flüssigkeit $+ 10^{\circ}$ warm geworden ist. Wärmer als $+ 10^{\circ}$ darf übrigens die Letztere nicht werden, denn sonst tritt tiefere Zersetzung ein, welche sich durch das Auftreten von Kohlen-säuregasblasen documentirt und zu einem Kohlenwasserstoff führt.

Die Schwefelsäure ist in kalt gehaltenes Wasser einzutragen, aus welchem sich das Condensationsprodukt und überschüssiges Benzol abscheiden. Das Benzol wird mittelst eines Luftstroms abgesaugt, das Condensationsprodukt, welches eine körnig-kristallinische, etwas weiche Masse bildet, auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung des anhaftenden Benzols und kleiner Mengen eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich Diphenyläthan, löst man das Condeusationsprodukt in warmer Soda-lösung auf und fällt die aromatische Säure aus der klaren alkalischen Lösung mittelst Salzsäure aus. Die α -Diphenylpropionsäure wird durch Umkristallisiren aus wasserfreiem Aether gereinigt.

Die α -Diphenylpropionsäure krystallisiert aus heissem Wasser in langen breiten Nadeln, aus Chloroform, in welchem sie sehr leicht löslich ist, in farblosen gezackten Blättern. Aus ihrer langsam verdunstenden ätherischen oder alkoholischen Lösung scheidet sich die α -Diphenylpropionsäure in farblosen, anscheinend rechtwinkligen Würfeln ab, welche beim Liegen an der Luft allmäthig milchig trüb werden. Die Säure schmilzt bei $171-172$ und destillirt oberhalb 300° so gut wie unzersetzt über. Die α -Diphenylpropionsäure ist demnach identisch mit der Diphenylmethylessigsäure von Thürner & Zincke¹⁾.

Die Analyse der Säure ergab die von der Theorie geforderten Zahlen:

0.2058 g Substanz lieferten 0.5995 g CO₂ entspr. 0.1635 g C. oder 79.47 pCt. C. und 0.1180 g H₂O entspr. 0.0131 g H = 6.37 pCt. H.

Die Formel C₁₅H₁₄O₂ verlangt C = 79.69 pCt. und H = 6.20 pCt.

2. α -Ditolypropionsäure.

Bei der Darstellung der α -Ditolypropionsäure muss die Schwefelsäure sorgfältig abgekühlt werden. Die α -Ditolypropionsäure scheidet sich bei Anwendung von z. B. 20 g Brenztraubensäure und der nötigen

¹⁾ Diese Berichte XI, 1993.

Menge Toluol nach etwa einer viertel Stunde in schönen Krystallen und in solcher Menge ab, dass die Flüssigkeit zu einem Brei gesteht.

Die α -Ditolypropionsäure wird am besten aus Aether oder Sprit umkrystallisiert. Sie bildet grosse, farblose, wohl ausgebildete, glänzende monokline Würfel und schmilzt bei $151-152^{\circ}$.

Die Analyse der Säure, mit deren näheren Untersuchung ich Herrn Haiss beauftragt habe, ergab folgende Zahlen:

0.2029 g Substanz lieferten 0.5965 g CO_2 entspr. 80.18 pCt. C.
und 0.1352 g H_2O entspr. 7.40 pCt. H.

Die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ verlangt C = 80.32 pCt. und 7.08 pCt. H.

3. α -Di-Aethylphenyl-propionsäure.

Das Aethylbenzol reagiert mit der Brenztraubensäure etwas langsamer als das Toluol. Die Di-Aethylphenyl-propionsäure krystallisiert aus wasserfreiem Aether in vierseitigen, länglichen durchsichtigen Tafeln, welche sich über einander ablagern, um so massive, dachähnliche Krystalle zu bilden. Die Säure löst sich sehr leicht in Chloroform und in Ligroin, aus welchen sie in isolirten vierseitigen Tafeln auskristallisiert. Sie schmilzt bei 116° . Die Analyse der Säure ergab das folgende Resultat:

0.2119 g Substanz lieferten 0.6268 g CO_2 entspr. 80.67 pCt. C.
und 0.146 g H_2O entspr. 7.65 pCt. H.

Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ verlangt C = 80.85 pCt., H = 7.80 pCt.

b) Bibrombrenztraubensäure¹⁾.

1. Methylatrolactinsäure.

Die Vereinigung der Bibrombrenztraubensäure mit Toluol findet in concentrirter Schwefelsäure sehr rasch und unter so beträchtlicher Wärmeentwicklung statt, dass diese störend auf den Verlauf der Reaktion einwirkt. Man sorge daher für gute Kühlung. Das Reaktionsprodukt ist Methyldibromatrolactinsäure, welche der Dibromatrolactinsäure²⁾ außerordentlich gleicht. Die Methyldibromatrolactinsäure krystallisiert aus trocknem Aether in derben Prismen, aus Chloroform in ziemlich feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 163° . Die Analyse der Säure ergab folgendes Resultat:

¹⁾ Nach den Beobachtungen des Herrn Bodewig bildet die Bibrombrenztraubensäure kein krysallographisches Unicum.

²⁾ Berichte XIV, 1236. An jener Stelle erwähnte ich, dass die Tribrombrenztraubensäure bei Behandlung mit Ammoniak in Oxalsäure und Bromoform gespalten werde. Erhitzt man die Lösung der Tribrombrenztraubensäure in Dimethylanilin mit Chlorzink oder Aluminiumchlorid, so entsteht ein Farbstoff, welcher Seide schön grün mit gelbem Stich färbt und welcher, wie mir Hr. Dr. Caro freundlichst mittheilte, sicher in Aufnahme kommen würde, wenn er in grösserer Menge gewinnbar wäre. Die eben citirte Spaltung der nicht condensationsfähigen Tribrombrenztraubensäure ist um so interessanter, als sie von der der Brenztraubensäure verschieden ist.

0.122 g Substanz lieferten 0.136 g Ag Br entsp. 47.43 pCt. Br
 0.2113 g Substanz lieferten 0.2758 g CO₂ entsp. 35.6 pCt. C.
 und 0.0654 g H₂O entsp. 3.1 pCt. H.

Die Formel C₁₀H₁₀Br₂O₃ verlangt C = 35.50 pCt., H = 2.95,
 Br = 47.34 pCt.

Wird die Methyldibromatrolactinsäure in warmes Wasser einge-tragen, so zersetzt sie sich in Kohlensäure und Methylacetophenon-bromür. Dieses ist mit Wasserdämpfen flüchtig, krystallisiert aus Wasser in farblosen breiten Blättern und besitzt stechenden Geruch. Aus trocknem Aether krystallisiert das Methylacetophenonbromür in langen breiten Nadeln, welche bei 55° schmelzen. Mittelst Natrium-amalgam lässt sich die Methyldibromatrolactinsäure in Methylatrolactin-säure umwandeln. Letztere Säure löst sich in Wasser ausserordentlich leicht auf, kann aber der wässrigen Lösung mittelst Aether entzogen werden. Sie krystallisiert aus Wasser in durchsichtigen, vierseitigen, langen Tafeln, aus Chloroform, in welchem sie sich ebenfalls leicht auflöst, in schmalen, nadelförmigen Tafeln.

292. C. Böttlinger: Ueber den Zucker der Eichenrindegerbsäure.
 [Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften
 zu München.]

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit habe ich in den Annalen der Chemie und Pharmacie¹⁾ eine Arbeit über Phlobaphen, Eichenroth und Lohgerberei veröffentlicht. In dieser Abhandlung finden sich auch Angaben über Eichenrindegerbsäure und deren Spaltung in Eichenroth und Zucker mittelst warmer, verdünnter Schwefelsäure. Der Zucker wurde nicht in reinem Zustand gewonnen, es wurde aber ermittelt, dass er zum Theil aus Quercit bestand, welcher übrigens bei 234° schmilzt und nicht oberhalb 220°, wie ich in meiner Abhandlung angegeben habe. Die Frage, ob der Quercit in der Eichenrinde als solcher vorhanden oder mit Eichenroth²⁾ zu einer Art Gerbsäure vereinigt ist, liess ich offen — ich bemerkte an der betreffenden Stelle meiner Abhandlung, dass ich den Quercit jedenfalls an der Stelle finden musste, wo ich ihn fand.

¹⁾ Band 202, S. 269.

²⁾ C. Etti, Monatshefte der Chemie I, 262. — Jul. Löwe, Zeitschrift für analyt. Chemie 1881, 208.