

292. Richard Anschütz und Wilhelm Berns: Beiträge zur Kenntniss der Phenylessigsäure und des Desoxybenzoins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. April.)

Der eine von uns theilte vor einiger Zeit mit¹⁾), dass er beabsichtigte, die Hydroxylaminverbindung des Desoxybenzoins eingehender zu untersuchen. Diese noch nicht abgeschlossene Arbeit machte die Darstellung grösserer Mengen von Desoxybenzoïn nöthig, das man am bequemsten nach der Methode von Gräbe und Bungener²⁾ aus Phenylessigsäurechlorid³⁾, Benzol und Aluminiumchlorid bereitet. Kürzlich hat nun Hotter⁴⁾ angegeben, dass es ihm ebenso wenig wie anderen Chemikern vor ihm gelungen sei, reines Phenylessigsäurechlorid zu gewinnen, er habe überhaupt nur 27.5 pCt. eines zwischen 170 und 180° bei gewöhnlichem Druck siedenden Productes erhalten, das er nicht vollständig von Phosphorverbindungen hätte befreien können. Ferner sei es ihm nicht möglich gewesen, aus dem nicht ganz reinen Phenylessigsäurechlorid mittelst wasserfreier Oxalsäure nach der von dem einen von uns aufgefundenen Methode zur Darstellung der Anhydride von Säuren⁵⁾ das Phenylessigsäureanhydrid herauszuarbeiten. Unsere Erfahrungen in Betreff der Darstellung dieser Verbindungen sind die folgenden:

Phenylessigsäurechlorid, C₆H₅CH₂CO Cl. Man löst 25 g Phenylessigsäure⁶⁾ in 50 g trocknem Chloroform auf und fügt zu der abgekühlten Chloroformlösung auf einmal die äquimolekulare Menge Phosphorpentachlorid. Um der Verflüchtigung von Chloroform vorzubeugen, nimmt man die Operation unter Rückflusskühlung vor und erwärmt schliesslich kurze Zeit auf dem Wasserbad bis die Salzsäureentwicklung beendigt ist. Waren alle Materialien rein, so erhält man eine kaum gefärbte Lösung von Phosphoroxychlorid und Phenylessigsäurechlorid in Chloroform. Man destilliert hierauf unter Abkühlung der Vorlage mit einem aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältemisch das Chloroform und das Phosphoroxychlorid unter stark verminderter Druck ab, wechselt die Vorlage und gewinnt ohne alle Schwierigkeit fast die berechnete Menge Phenylessigsäurechlorid als farblose, unter 17 mm Druck bei 102.5° (Temperatur des Paraffinbades 122°) siedende Flüssigkeit.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 233, 348 Anm.

²⁾ Diese Berichte XII, 1079.

³⁾ Kekulé's Lehrb. d. org. Chem. III, 729.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 83.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 13.

⁶⁾ Mann, Diese Berichte XIV, 1645. — Staedel, Diese Berichte XIX, 1950.

Der eine von uns (Anschiütz¹⁾) bestimmte in Gemeinschaft mit Hrn. Emery die Siedepunkte des Benzylchlorides, Benzylcyanides, der Phenylessigsäure und des Phenylessigsäurechlorides unter etwa 12 mm Druck:

	Siedepunkt	Temp. des Bades
Benzylchlorid	64—64.2°	82°
Benzylcyanid	107—107.4°	125°
Phenylessigsäure	144.2—144.8°	160°
Phenylessigsäurechlorid	95.4—95.8°	110—115°.

1) 0.1053 g Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.2395 g Kohlensäure und 0.0460 g Wasser.

2) 0.1720 g Substanz lieferten nach fünfständigem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 270° 0.1586 g Chlorsilber.

Ber. für C ₈ H ₇ OCl	Gefunden	
	I.	II.
C 62.13	62.01	— pCt.
H 4.53	4.84	— ,
Cl 22.98	—	22.80 ,
O 10.36	—	— ,
<hr/> 100.00.		

Das reine Phenylessigsäurechlorid ist eine farblose, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht unter Anwendung eines U-förmigen Sprengel'schen Pyknometers zu $d^{20}/4 = 1.16817$ bestimmt wurde.

Phenylessigsäureanhydrid (C₆H₅CH₂CO)₂O. Während der Eine von uns ausdrücklich angab²⁾, dass man bei der Darstellung von Benzoësäureanhydrid aus Benzoylchlorid und Oxalsäure zweckmäßig einen Ueberschuss des Chlorides zur Anwendung bringe, arbeitete Hotter mit einem Ueberschuss von Oxalsäure. Er ging dabei von der Erwägung aus, man müsse mit der Oxalsäure das seiner Meinung nach im unreinen Phenylessigsäurechlorid vorhandene Phosphoroxychlorid zerstören. Wir haben daher den Versuch von Hotter unter Anwendung von überschüssigem Phenylessigsäurechlorid ausgeführt und nach vollendeter Zersetzung der Oxalsäure die Reactionsflüssigkeit sofort der Destillation unter stark verminderterem Druck unterworfen. Dabei zeigte es sich, dass sich trotz des überschüssigen Phenylessigsäurechlorides nicht unbeträchtliche Mengen von Phenyl-

¹⁾ Die Art der Ausführung dieser Bestimmungen findet sich beschrieben in einer kürzlich erschienenen Brochüre: Die Destillation unter verminderterem Druck im Laboratorium. Von Prof. Dr. R. Anschiütz. Bonn 1887. Hermann Behrendt.

²⁾ loc. cit.

essigsäure gebildet hatten. Etwa 35° höher als die Phenylessigsäure ging unter 11 mm Druck bei 179° scheinbar unzersetzt eine Verbindung über, die mit vielen Anhydriden die Eigenthümlichkeit gemein hat in der Hitze das Glas nicht zu benetzen. Allein bei der Elementaranalyse dieser nicht constant schmelzenden Substanz wurde für Phenylessigsäureanhydrid zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff gefunden; statt der berechneten 75.59 pCt. Kohlenstoff und 5.51 pCt. Wasserstoff 73.53 pCt. Kohlenstoff und 6.00 pCt. Wasserstoff. Wir haben diese Reaction nicht weiter verfolgt, da wir auf einem anderen Weg ohne Schwierigkeit das gewünschte Ziel erreichten, nämlich durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf phenylessigsaures Silber. Um die Reaction zu mässigen übergiesst man das Silbersalz mit Aether, fügt die berechnete Menge von Phenylessigsäurechlorid gleichfalls in Aether gelöst hinzu und erwärmt zur Vollendung der Umsetzung mehrere Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad. Aus der von dem Chlorsilber abfiltrirten ätherischen Lösung erhält man nach dem Verdunsten des Aethers im Paraffin-Exsiccator weisse, prismatische Krystalle, die man durch Lösen in wenig Benzol und Vermischen der Benzollösung mit Petroläther rein gewinnt. Wie vorauszusehen ist, nähert sich das bei 72.5° schmelzende Phenylessigsäureanhydrid in seinen Eigenschaften mehr dem Essigsäureanhydrid als dem Benzoësäureanhydrid, es hat nämlich grosse Neigung sich mit Wasser in Phenylessigsäure umzusetzen, weshalb die Elementaranalysen fast immer etwas zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff ergaben.

- 1) 0.1577 g Substanz lieferten 0.4339 CO₂ und 0.0820 H₂O
- 2) 0.1515 » » » 0.4143 » 0.0753 »
- 3) 0.2261 » » » 0.6178 » 0.1134 »
- 4) 0.1260 » » » 0.3454 » 0.0645 »
- 5) 0.1146 » » » 0.3287 » 0.0600 »
- 6) 0.1349 » » » 0.3721 » 0.0693 »

	Berechnet für						Gefunden	
C ₈ H ₈ O ₂	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	I.	II.	III.	IV.	V.	Gefunden	
C 70.59	75.59	75.04	74.58	74.52	74.76	74.78	75.24	
H 6.88	5.51	5.77	5.52	5.56	5.68	5.75	5.77	
O 23.53	18.90	—	—	—	—	—	—	
100.00	100.00							

Mit Hilfe des reinen Phenylsäureanhydrids wird sich ohne Zweifel ebenfalls leicht die Phenylacetursäure gewinnen lassen.

Wir wenden uns nun zu dem Desoxybenzoïn, das nach einer von dem einen von uns (A) in Gemeinschaft mit Herrn Emery ausge-

führten Siedepunktsbestimmung unter etwa 12 mm Druck bei 177.4 bis 177.6° (Graphitbad) destillirt. V. Meyer¹⁾ hat kürzlich gezeigt, dass die CH₂-Gruppe im Desoxybenzoïn durch Natrium angegriffen wird. Im Verlauf unserer noch nicht abgeschlossenen Studien über die Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Desoxybenzoïn sahen wir uns veranlasst, ebenfalls das Verhalten von Natrium und Kalium gegen Desoxybenzoïn zu untersuchen. Natürlich werden wir die letztere Reaction nicht weiter verfolgen, dagegen möchten wir uns durch die nachstehenden Mittheilungen die ungestörte Bearbeitung der Einwirkungsproducte von alkoholischem Kali auf Desoxybenzoïn sichern.

Lässt man Desoxybenzoïn und alkoholische Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren bei 150° aufeinander einwirken, so entstehen nach den Angaben von Limpicht und Schwanert²⁾ als Umsetzungspoducte Stilbenhydrat und eine bei 102° schmelzende Substanz, der Limpicht und Schwanert den Namen Diäthylcarbobenzonsäure, C₁₈H₁₈O₂, gaben, ohne sich über die Constitution dieser Säure genauer auszusprechen. Die Untersuchung dieser Säure und ihrer unter Anwendung anderer Alkohole erhaltenen Homologen nahm später Zagoumenny³⁾ auf, der im Allgemeinen die Beobachtungen von Limpicht und Schwanert bestätigte. Vor einigen Jahren hat alsdann Mann⁴⁾ aus *p*-Methyldesoxybenzoïn durch Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol neben *p*-Tolylbenzylearbinol eine der Diäthylcarbobenzonsäure entsprechende Verbindung erhalten, der er die empirische Formel C₁₉H₂₀O₂ belegte. Da wir mit unserer Untersuchung dieser Reaction noch in keiner Art zu einem entscheidenden Resultat gelangt sind, so hat es keinen Zweck, das Auffallende in den Angaben, besonders von Zagoumenny über die Eigenschaften der Carbobenzonsäure, genauer zu erörtern, wir werden uns daher darauf beschränken, unsere bis jetzt erhaltenen Versuchsresultate zusammenzustellen.

Die nach der von Limpicht und Schwanert vorgeschriebenen Methode dargestellte Diäthylcarbobenzonsäure haben wir zur Reinigung der Destillation unter verminderter Druck unterworfen. Unter etwa 11 mm Druck siedet die sogenannte Diäthylcarbobenzonsäure bei 238—240° und bildet in der Hitze eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer glasartigen Masse erstarrt. Ueberschüttet man diese Masse mit etwas Aether, so verwandelt sie sich in einen festen weissen Körper, der aus Alkohol in weissen, bei

¹⁾ Diese Berichte XX, 534.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 63.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 163.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1646,

103—104° schmelzenden Nadelchen krystallisiert. Bei der Elementaranalyse dieser Verbindung wurden folgende Zahlenwerthe erhalten:

- 1) 0.1766 g Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.5148 g Kohlensäure und 0.1139 g Wasser.
- 2) 0.1497 g Substanz lieferten 0.4357 g Kohlensäure und 0.0947 g Wasser.
- 3) 0.1213 g Substanz lieferten 0.3547 g Kohlensäure und 0.0767 g Wasser.
- 4) 0.1062 g Substanz lieferten 0.3093 g Kohlensäure und 0.0680 g Wasser.

	Berechnet			Gefunden			
	f. C ₁₈ H ₁₈ O ₂	f. C ₁₆ H ₁₈ O ₂	f. C ₁₅ H ₁₆ O ₂	I.	II.	III.	IV.
I.	II.	III.					
C	81.20	79.34	80.00	79.50	79.40	79.72	79.50 pCt.
H	6.77	7.44	6.67	7.17	7.01	7.01	7.07 →
O	12.03	13.22	13.33				
	100.00	100.00	100.00				

	Gefunden von Limpicht und Schwanert.					Gefunden
	I.	II.	III.	IV.	V.	von Zagoumenny
C	81.2	81.3	80.8	81.3	80.9	80.98 pCt.
H	7.0	6.9	7.1	6.9	7.1	7.1 →

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die von Limpicht und Schwanert, sowie die von Zagoumenny ausgeführten Analysen am besten mit Formel I., die unsrigen am besten mit Formel III. stimmen. Wir betrachten indessen durch die von uns mitgetheilten Zahlen die Formel C₁₆H₁₈O₂ nicht als entschieden, es könnten die Differenzen immerhin durch eine Verunreinigung veranlasst sein, die sich bis jetzt unserer Beobachtung zu entziehen wusste. Allein der von uns bestimmte, ausserordentlich hohe Siedepunkt der Verbindung beweist, dass die Anzahl der in der Diäthylcarbobenzonsäure vorhandenen Kohlenstoffatome wohl 16 oder 18, aber nicht die Hälfte dieser Zahlen betragen kann. Der Siedepunkt des Aethyläthers der Diäthylcarbobenzonsäure kann daher unmöglich, wie Zagoumenny angiebt, zwischen 160—220° liegen.

Wir dachten zunächst daran, dass die Diäthylcarbobenzonsäure Aethyldiphenylessigsäure sein könnte. Das Verhalten der Diäthylcarbobenzonsäure gegen Ammoniak, in dem sie völlig unlöslich zu sein scheint, flösst uns indessen Zweifel daran ein, dass man es hier überhaupt mit einer Carbonsäure zu thun hat. Hoffentlich gelingt es durch das Studium der Spaltungareactionen, mit dem wir zur Zeit beschäftigt sind, einen besseren Einblick in die Natur der Diäthylcarbobenzonsäure zu gewinnen, als wir ihn jetzt besitzen.