

19. Eduard Buchner: Ueber Pseudophenylessigsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Durch Einwirkung von Diazoessigester auf aromatische Kohlenwasserstoffe haben Theodor Curtius und ich¹⁾ Verbindungen erhalten, welche Zusammensetzung und Molekulargrösse von Phenylessigester und dessen Homologen, aber ganz andere Eigenschaften besitzen. Das Product aus Toluol und der Diazoverbindung, $C_8H_9 \cdot CO_2C_2H_5$, ein Isomeres der Tolylessigester, wurde damals analysirt und seine Dampfdichte ermittelt.

Im Einverständniss mit Hrn. Geheimrath Curtius habe ich diese Untersuchungen vor einem Jahr wieder aufgegriffen. Es war anfangs ziemlich mühsam, zu nur einigermaassen charakterisierten Derivaten zu gelangen. Nur um das Recht der ungestörten Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern, seien die bisherigen Ergebnisse mitgetheilt. Das Product aus Diazoessigester und Benzol soll vorläufig Pseudophenylessigester, das aus Toluol entsprechend Pseudotolylessigester genannt werden.

Natronsalze.

Pseudotolylessigsaures Natrium wird als krystallinisches Pulver beim Mischen des Esters mit der berechneten Menge Natriumäthylat gelöst in Alkohol und etwas Wasser²⁾ erhalten. Umkrystallisiren war nicht möglich. Im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_2Na$.

Procente: C 62.79, H 5.23, Na 13.38.

Gef. » » 62.63, 63.04, » 5.85, 5.71, » 13.35, 13.24, 13.06.

Pseudophenylessigsaures Natrium, wie das Homologe erhalten, konnte auch nicht umkrystallisiert werden. Seine wässrige, von vornherein gelbliche Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft dunkler. Das trockne Salz nimmt im Exsiccator über Schwefelsäure (nicht aber im Vacuum) beständig an Gewicht zu, z. B. im Laufe von drei Monaten um 6 pCt., wahrscheinlich unter Sauerstoffsauhnahme. Wird von Permanganat augenblicklich oxydirt. Löst sich wie der zugehörige Ester und das Amid (s. u.) in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Färbung, die allmählich indigoblau wird. Die Natriumbestimmungen sind mit Salzen von drei verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_8H_7O_2Na$.

Procente: Na 14.55.

Gef. » » 14.52, 14.32, 14.15.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2377.²⁾ Vergl. W. Wislicenus, diese Berichte 25, 1485.

Ueberführung in Benzolderivate durch Ueberhitzen.

Wird Pseudotolylessigester durch ein glühendes Rohr destillirt, so entsteht neben Kohlendioxyd und reichlicher Kohleabscheidung ein Kohlenwasserstoff, der mit Aether aufgenommen, durch Natronlauge gewaschen, mit Chlorealcium getrocknet und schliesslich zweimal über Natrium rectificirt wurde. Der Siedepunkt lag ungefähr bei 139°; die Ausbeute betrug 10 pCt. vom Gewichte des Esters; bei der Analyse wurden auf Xylool stimmende Zahlen erhalten.

Analyse: Ber. für C₈H₁₀.

Procente: C 90.57, H 9.43.

Gef. » 90.70, 90.98, 90.48, » 9.81, 9.50, 9.68.

Zur Identificirung wurde der Kohlenwasserstoff durch Bromiren, Verseifung und Oxydation in die entsprechende Dicarbonsäure verwandelt, welche die Löslichkeitsverhältnisse und Sublimirbarkeit der Terephthalsäure zeigte und beim Esterificiren in der That zu den charakteristischen Nadeln des Terephthalsäuredimethylesters, Schmelzpunkt 140°, führte. Der erhaltene Kohlenwasserstoff war also Para-Xylool.

Bromproducte.

Pseudotolylessigsäure, aus dem Natriumsalz als Oel abgeschieden, giebt mit zwei, wie auch mit sechs Bromatomen braune, harzige Producte. Bessere Eigenschaften besitzt der Körper, welcher mit vier Atomen Brom in stark gekühlter Eisessiglösung entsteht; er scheidet sich beim Aufgiessen auf Eis als halbfeste Masse aus und lässt im Vacuum Ströme von Bromwasserstoff entweichen, während eine feste Substanz zurückbleibt. Zwar ist es nicht gelungen, dieselbe durch Umkristallisiren zu reinigen, wohl aber kann sie aus der Lösung in Soda durch Ansäuern in weichen Flocken abgeschieden werden, die im Vacuum vollständig erstarren. Nach zweimaligem Umfällen war das Präparat zwar grau gefärbt, aber aschefrei und gab ziemlich stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für C₉H₉Br₃O₂.

Procente: C 27.76, H 2.31, Br 61.70.

Gef. » 28.24, » 2.88, » 61.01, 61.19.

Schmilzt unscharf bei 80 — 85°. Wird in Soda gelöst von Permanganat augenblicklich oxydirt. Ist nach der Gleichung entstanden:



Pseudotolylessigsäure Tetrabromid

Das entsprechende Product aus Pseudophenylessigsäure hat analoge Eigenschaften und schmilzt unscharf bei 84 — 86°.

Brombestimmung: Ber. für C₈H₇Br₃O₂.

Procente: Br 64.00.

Gef. » 63.14, 63.13.

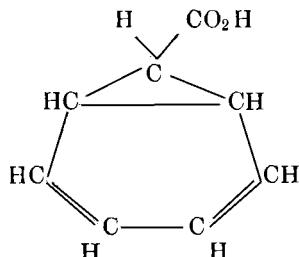
Oxydation der Pseudophenylessigsäure.

1. Durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.265 (15°) erhält man bei gutem Kühlen zunächst ein schwarzbraunes Harz, das allmählich wieder in Lösung geht; schliesslich scheidet sich eine farblose, pulverige, sehr schwer lösliche Säure aus, welche von dem Oxydationsmittel auch auf dem Wasserbad nicht mehr angegriffen wird, stickstofffrei ist und durch Ausfällen aus kochender alkalischer Lösung mittels Schwefelsäure gereinigt wurde. Der Körper schmilzt nicht, sondern sublimirt und konnte durch Ueberführen mittels Phosphorpentachlorid und Methylalkohol in den charakteristischen Dimethylester vom Schmelzpunkt 140° mit Terephthsäure identifiziert werden. Terephthsäure tritt bei diesen Oxydationen constant auf, sie konnte bei fünf verschiedenen Versuchen nachgewiesen werden; die Ausbeute daran beträgt etwa 7 pCt. vom Gewichte der Pseudophenylessigsäure. Andere Oxydationsprodukte sind bisher nicht isolirt.

2. Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung findet schon in der Kälte lebhafteste Einwirkung statt; schliesslich wird die Reaction auf dem Wasserbad zu Ende geführt, vom Braunstein filtrirt und angesäuert. Es schied sich eine sehr schwer lösliche Säure von allen Eigenschaften der Terephthsäure aus; dieselbe gab auch den krystallirten Dimethylester, Schmp. 140°; dieses Resultat war bei drei verschiedenen Versuchen dasselbe. Im Filtrat von der Terephthsäure konnten vorläufig nur beträchtliche Mengen einer leichter löslichen Säure nachgewiesen werden; Geruch, Krystallform und die Höhe des Schmelzpunktes lassen vermuten, dass Benzoësäure vorlag.

Aus Pseudophenylessigsäure entsteht also durch Oxydation sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung eine nicht unbedeutende Menge von Terephthsäure, was um so grössere Beachtung verdient, da letztere gleichviel Kohlenstoffatome wie das Ausgangsproduct besitzt.

Den bisher bekannten Reactionen der Pseudophenylessigsäure entspricht am besten die Constitutionsformel



wonach sie als Carbonsäure eines siebengliedrigen Ringsystems, einer Combination von Dihydrobenzol und Trimethylen erscheint. Diese

Formel macht die Existenz eines Tetrabromides und die Neigung zur Rückbildung des Benzolrings verständlich; sie erklärt ferner, wie in der ausführlichen Mittheilung gezeigt werden soll, das Auftreten von Terephthalsäure bei der Oxydation ohne grosse Umlagerungen; endlich bringt sie die Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol in völlige Analogie zum Verhalten gegen Fettsäureester mit Aethylenbindung, wobei nach Abspaltung des Stickstoffs aus den zuerst gebildeten Pyrazolinabkömmlingen bekanntlich Trimethylenderivate zurückbleiben. (Ein primäres, stickstoffhaltiges Additionsproduct von Diazoverbindung und aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte bisher nicht nachgewiesen werden; es zerfällt wahrscheinlich schon bei der Reactionstemperatur vollständig).

Eine Formel für Pseudophenylessigsäure mit Parabrückenkohlenstoffatom, wie sie V. Meyer bevorzugt¹⁾ und wie sie sogar Aufnahme in V. v. Richter's Lehrbuch der organischen Chemie, herausgegeben von Anschütz, gefunden hat²⁾, lässt die Bildung von Terephthalsäure bei der Oxydation unerklärt. Letzterer Vorgang bleibt auch unverständlich bei Annahme eines Metabrückenkohlenstoffs, sowie bei Zugrundelegung einer Constitutionsformel, welche die Gruppe CH . CO₂H in Aethylenbindung mit dem Dihydrobenzolringe zeigt.

Die weitere Erforschung dieser Substanzen verspricht günstigen Fortschritt, da es nach vielen Versuchen in jüngster Zeit gelungen ist, das gut krystallisirende Pseudophenylessigsäureamid zu erhalten; dasselbe bildet aus Wasser bei langsamer Ausscheidung grosse, farblose, glasglänzende Tafeln, aus Aether seidenglänzende Blättchen, Schmp. 141°. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe Farbenreaction wie der Ester und das Natronsalz. Wird von Permanganat augenblicklich oxydiert. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für C₈H₉NO

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.65.

Beim Verseifen des Amids durch Kochen mit Natronlauge entsteht eine krystallisirende, ungesättigte Säure vom ungefährn Schmp. 71°; dieselbe giebt die charakteristische Farbenreaction mit Schwefelsäure nicht mehr.

Bei zukünftigen Oxydationsversuchen soll besonders auf Trimethylencarbonsäure gefahndet werden.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Wilh. Kurtz, danke ich für seine ausdauernde Unterstützung.

¹⁾ Diese Berichte 23, 617.

²⁾ 7. Auflage, Bd. I, 361.