

Titration: 0.3821 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 1.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (ber. 1.854) und bei Behandlung mit überschüssiger Kalilauge weitere 1.85 ccm unter Bildung von Phenylbrenztraubensäure.

Diacetylderivat der Phenyl-glycerinsäure vom Schmp.  $141^{\circ}$ ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{COOH}$ .

Phenylglycerinsäure ( $141^{\circ}$ ) wurde in der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Essigsäureanhydrid suspendiert und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, worauf unter starker Erwärmung Lösung eintrat. Nach kurzem Aufkochen zur Vollendung der Reaktion wurde das auch beim Abkühlen klar bleibende Reaktionsgemisch nach Zusatz von Natriumacetat (in der zur Entfernung freier Schwefelsäure nötigen Menge) auf dem Wasserbad von Essigsäureanhydrid befreit. Der direkt oder bei Behandlung mit Wasser krystallinisch erstarrende Rückstand lieferte beim Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünnter Essigsäure die Diacetyl-phenylglycerinsäure in farblosen Blättchen vom Schmp.  $88-90^{\circ}$ , deren Analyse und Titration auf den Gehalt von  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser hindeuten.

0.1938 g Sbst.: 0.4038 g  $\text{CO}_2$ , 0.1026 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 56.73, H 5.45.

Gef. » 56.83, » 5.92.

Titration: 0.1242 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 4.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (ber. 4.51 ccm) und beim Stehen mit überschüssiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur weitere 9 ccm (ber. für Abspaltung von 2 Acetylgruppen  $2 \times 4.51 = 9.02$  ccm).

Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform. Wird durch Alkali schon in der Kälte unter Rückbildung von Phenylglycerinsäure (Schmp.  $141^{\circ}$ ) gespalten, durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid in *O*-Acetyl-phenylbrenztraubensäure übergeführt.

# 161. W. Dieckmann: Zur Kenntnis der Phenyl-glycidsäure.

[Mitt. a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Bayrischen Akad. d. Wissensch. zu München.]  
 (Eingeg. am 29. März 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

In der Literatur wird die Phenyl-glycidsäure<sup>1)</sup> als sehr unbeständige, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure und Phenylacetaldehyd zerfallende Substanz beschrieben und eine nach H. Erdmann<sup>2)</sup> aus Zimtsäure durch sukzessive Einwirkung von unterbromiger Säure und Alkali in Form ihres Alkalisalzes entstehende

<sup>1)</sup> Erlenmeyer sen., diese Berichte 13, 308 [1880].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 107228. Beilsteins Handbuch II, Erg. 1035.

Substanz, die bei 83—84° unter Zerfall in Kohlensäure und Phenylacetaldehyd schmilzt, als das mit ihr isomere  $\beta$ -Lacton der Phenylglycerinsäure<sup>1)</sup> angeführt. Es wurde nun gefunden, daß die auf bekanntem Wege aus Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure oder Phenyl- $\alpha$ -brommilchsäure erhaltene Phenylglycidsäure — und ebenso auch die durch Verseifung des Phenylglycidsäureesters<sup>2)</sup> erhaltene Säure — in reinem, trockenem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist und den gleichen Schmp. 83—84° zeigt, den Erdmann für das  $\beta$ -Lacton der Phenylglycerinsäure angibt. Beide Verbindungen — die Phenylglycidsäure und das Erdmannsche  $\beta$ -Lacton der Phenylglycerinsäure — erwiesen sich bei einem Vergleich als identisch, wie schon auf Grund ihrer vollkommen analogen Bildungsweise zu erwarten war. Sie zeigen beide den gleichen Schmelzpunkt, der auch bei der Mischprobe unverändert bleibt, und besitzen stark saure Eigenschaften (röten blaues Lackmuspapier, treiben aus Bicarbonaten Kohlensäure aus und sind mit Alkali scharf titrierbar). Sie liefern identische, neutral reagierende Kaliumsalze, die sich im Gegensatz zu Erdmanns Angabe schon im lufttrocknen Zustand als wasserfrei erweisen, und sind besonders ausgezeichnet durch die Bildung schwer löslicher saurer Kaliumsalze, deren Zusammensetzung (nach Kaliumbestimmung und Titration) auf die von Erdmann angegebene Formel  $C_9H_7O_3K + C_9H_5O_3 + 2H_2O$  stimmt.

Erdmanns  $\beta$ -Lacton der Phenylglycerinsäure ist also nichts anderes als reine Phenylglycidsäure, und diese ist zweifellos als  $C_6H_5.CH(O).CH.CO.OH$  und nicht als  $C_6H_5.CH(O).CH(OH).COO$  zu formulieren, da die Lactonformel die stark sauren Eigenschaften der Phenylglycidsäure nicht zu erklären vermag<sup>3)</sup>.

#### Experimentelles.

Die Alkalisalze der Phenylglycidsäure wurden in bekannter Weise<sup>3)</sup> aus Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure und Phenyl- $\alpha$ -brommilchsäure durch Behandeln mit starker Kali- oder Natronlauge gewonnen und schieden sich bei genügender Konzentration — vollständiger auf Zusatz von überschüssigem Alkali — in farblosen Krystallen ab. Durch Lösen in Wasser und Wiederfällung mit

<sup>1)</sup> Erlenmeyer jun., Ann. d. Chem. 271, 161.

<sup>2)</sup> Die von Erdmann (loc. cit.) als Analoga angeführten salzbildenden Lactone, Acetyl-angelicalacton und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ , $\gamma$ -diphenylbutyrolacton verdanken ihre sauren Eigenschaften der Enolgruppe  $C(OH):CH$  und können nicht zur Erklärung saurer Eigenschaften beim  $\beta$ -Lacton der Phenylglycerinsäure herangezogen werden.

<sup>3)</sup> Glaser, Ann. d. Chem. 147, 98; Erlenmeyer jr., Ann. d. Chem. 271, 153.

Alkali, Absaugen und Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther rein gewonnen, zeigen sie völlig neutrale Reaktion.

Das neutrale Kaliumsalz bleibt nach dem Trocknen an der Luft auch im Vakuum über Schwefelsäure gewichtskonstant und enthält der Kaliumbestimmung zufolge kein Krystallwasser.

0.1804 g Subst.: 0.0769 g  $K_2SO_4$ . — 0.2342 g Subst.: 0.1000 g  $K_2SO_4$ .

$C_9H_7O_3K$ . Ber. K 19.30. Gef. K 19.11, 19.14,

gegenüber ber. für  $C_9H_7O_3K + 3H_2O$  K 15.24.

Das saure Kaliumsalz wird als in Wasser schwer löslicher, farbloser, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn die nicht zu verdünnte Lösung des neutralen Kaliumsalzes unter Kühlung und Umschütteln allmählich mit  $\frac{1}{2}$  Äquivalent Mineralsäure versetzt wird. Im lufttrocknen Zustand verliert es im Vakuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht und ergibt bei Titration und Kaliumbestimmung auf die Formel  $C_9H_7O_3K + C_9H_5O_3 + 2H_2O$  stimmende Werte.

0.1175 g Subst.: 0.0252 g  $K_2SO_4$ . — 0.1408 g Subst.: 0.0315 g  $K_2SO_4$ .

$C_9H_7O_3K + C_9H_5O_3 + 2H_2O$ . Ber. K 9.70. Gef. K 9.63, 10.03.

Titration: 0.1969 g Subst. erforderten zur Neutralisation 5.1 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Kalilauge (ber. 4.9 ccm).

Die Phenylglycidsäure fällt aus der mit Eis gekühlten, nicht zu verdünnten Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz überschüssiger Mineralsäure als ein bald erstarrendes Öl aus und wird durch Absaugen und Waschen mit Wasser in farblosen Blättchen erhalten, die bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig sind und bei 83—84° unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung schmelzen. Sie ist mit Alkali scharf titrierbar.

0.1199 g Subst.: 0.2892 g  $CO_2$ , 0.0551 g  $H_2O$ .

$C_9H_5O_3$ . Ber. C 65.85, H 4.87.

Gef. » 65.77, » 5.14.

Titration: 0.1951 g Subst. brauchten zur Neutralisation 11.9 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Kalilauge (ber. 11.89 ccm).

Die genau nach den Angaben H. Erdmanns gewonnenen, als  $\beta$ -Lacton der Phenyl-glycerinsäure und deren Kaliumsalze beschriebenen Verbindungen stimmen mit der Phenylglycidsäure und deren Kaliumsalzen vollkommen überein.

Das Kaliumsalz reagiert neutral und ist in lufttrocknem Zustand wasserfrei.

0.1892 g Subst.: 0.0800 g  $K_2SO_4$ .

$C_9H_7O_3K$ . Ber. K 19.3. Gef. K 18.99.

Das saure Kaliumsalz liefert bei der Titration auf die Formel  $C_9H_7O_3K + C_9H_5O_3 + 2H_2O$  stimmende Werte.

0.1370 g Subst. brauchten zur Neutralisation 3.5 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Kalilauge

(ber. für  $C_9H_7O_3K + C_9H_5O_3 + 2H_2O$  3.41 ccm).

Die freie Säure zeigt den Schmp. 83—84°, der durch Zusatz von Phenylglycidsäure nicht verändert wird, und ist scharf titrierbar.

0.1204 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 7.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge  
(ber. für  $C_9H_5O_3$  7.34 ccm).

Das durch Verseifung von Phenylglycidsäureäthylester erhaltene Kaliumsalz liefert Phenylglycidsäure vom gleichen Schmp. 83–84° und ein saures Kaliumsalz, dem nach der Titration die gleiche Zusammensetzung wie dem oben beschriebenen zukommt.

0.1201 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliilauge  
(ber. für  $C_9H_7O_3K + C_9H_5O_3 + 2H_2O$  2.99 ccm).

Hrn. Dr. E. Gmelin danke ich bestens für seine eifrige Mitarbeit an den in dieser und der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Versuchen.

## 162. W. Sobecki: Beiträge zur Kenntnis einiger $\Delta^1$ -Cyclohexen-Derivate.

(Eingegangen am 1. April 1910.)

Das Ziel, welches ich verfolgte, war der Ersatz eines Bromatoms im 1.4-Dibrom-cyclohexan durch die Amidogruppe, um so zu einem 1.4-Amino-brom-cyclohexan zu gelangen. Ermutigt durch die Vermutung v. Baeyers, daß Anilin auf das 1.4-Dibromcyclohexan substituierend<sup>1)</sup> einwirke, glaubte ich zum Ziele zu kommen, indem ich Phthalimidkalium auf das Dibromid einwirken ließ. Dieses wurde nach den Angaben v. Baeyers (loc. cit.) hergestellt.

Einwirkung von Phthalimidkalium auf 1.4-Dibrom-cyclohexan. 3 Teile Dibromid wurden mit 1 Teil Phthalimidkalium 6–8 Std. auf 180–190° erhitzt, nach welcher Zeit die silberglänzenden Blättchen des Phthalimidkaliums verschwunden waren. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden mit Wasserdampf abgeblasen. Der Kolbenrückstand wurde mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol, in dem er sich schwer löste, umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen Krystalle waren halogenfrei. Nach dem Umkrystallisieren aus 40-proz. Essigsäure zeigte das Produkt den Schmp. 227–228° des Phthalimids (228–229°) und wies überhaupt alle Eigenschaften des letzteren auf. Bei der Zersetzung einer größeren Menge des ungereinigten Produkts (von der Verarbeitung von etwa 200 g Dibromid herrührend) durch konzentrierte Natronlauge in der Hitze konnte außer einer reichlichen Menge Ammoniak keine organische Base gefaßt werden; Substitution ist mithin gar nicht eingetreten.

Die bei der Einwirkung von Phthalimidkalium auf das 1.4-Dibromcyclohexan gebildeten, resp. unverändert gebliebenen, mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile wurden dem wäßrigen Destillat mittels

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **278**, 91 [1894].