

bindung. Das Trimere verbraucht viel weniger als die berechnete Menge Brom.

#### Ungesättigtes dimeres 1-Phenyl-1-methyl-äthylen.

Rein, durch Destillation gewonnen. Ist ein schwerflüssiges, wasserklares Öl.

0.236 g Dimeres verbrauchen 0.156 g Br<sub>2</sub>.

Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub> | = 0.160 g Br<sub>2</sub>.

Das so erhaltene Dibromid ist ein dickflüssiges Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und wahrscheinlich ein Gemisch von verschiedenen Isomeren darstellt, wie das auch beim ungesättigten Distyrol von Stoermer und Kootz<sup>23)</sup> gefunden wurde. Der Siedepunkt unter 0.1 mm Hg liegt bei 117—120°.

4.161 mg Sbst.: 13.940 mg CO<sub>2</sub>, 3.110 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 91.52, H 8.48. Gef. C 91.37, H 8.36.

1.0235 g Sbst. in 20.06 g Benzol: Δ = 1.131°. — 41.2 mg Sbst. in 536.1 mg Campher: Δ = 14.04°.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>. Mol.-Gew. ber. 236; gef. in Benzol 230, in Campher 219.

d<sup>20</sup> = 0.9889; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5677. Mol.-Refrakt. 78.11; ber. für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub> | = 77.64.

Die Löslichkeit in Methanol betrug 0.729 g in 5 ccm Methanol. 1 Tl. ungesättigtes Dimeres löst sich also in 6.8 Tln. Methanol.

#### Trimeres.

Das Trimere ist ein zähflüssiges Harz und scheint ein wenig einheitliches Produkt zu sein, denn die Titration mit Brom in Schwefelkohlenstoff ergab auch bei längerer Einwirkung nur eine Aufnahme von etwa 30% der auf eine Doppelbindung berechneten Menge Brom.

### 66. C. Mannich und A. Butz: Über einige krystallisierte Anhydride monosubstituierter Malonsäuren.

(Eingegangen am 11. Januar 1929.)

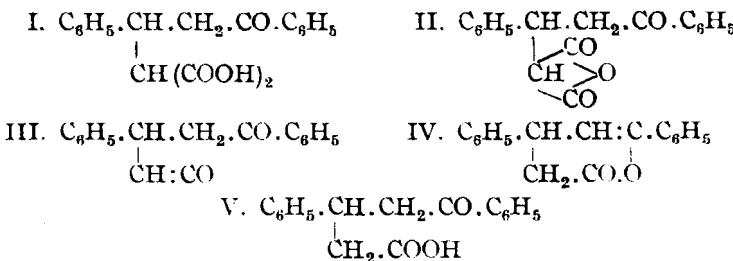
Die wenigen, bisher beschriebenen Anhydride von Malonsäuren<sup>1)</sup> sind amorphe, anscheinend polymere Substanzen. Als uns bei einer Untersuchung, die ursprünglich zu anderen Zwecken unternommen war, einige schön krystallisierte Anhydride von monosubstituierten Malonsäuren in die Hände fielen, haben wir daher geglaubt, sie näher untersuchen zu sollen.

Läßt man auf [α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-malonsäure<sup>2)</sup> (I) Thionylchlorid einwirken, so erhält man eine schön krystallisierte, unzersetzt schmelzende Substanz, die ihrem Verhalten nach ein Säure-anhydrid (II) ist: durch Hydrolyse wird sie in die Dicarbonsäure (I) zurückverwandelt, mit absol. Alkohol entsteht die entsprechende Estersäure, mit Ammoniak die zugehörige Amidsäure. In kalter Sodalösung ist sie unlöslich und löst sich auch beim Kochen nur langsam.

<sup>23)</sup> B. 61, 2330 [1928].

<sup>1)</sup> Einhorn, A. 359, 145 [1908]; Staudinger und Ott, B. 41, 2208 [1908].

<sup>2)</sup> A. 294, 332 [1897].



In ähnlicher Weise erhält man aus der [ $\alpha$ -(Methylendioxy-phenyl)- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure und [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -acetyl-äthyl]-malonsäure die entsprechenden Anhydride als schön krystallisierte Substanzen.

Nach den Untersuchungen von Staudinger zerfallen die Anhydride substituierter Malonsäuren beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Ketene. Auch die eben genannten Anhydride spalten beim Erhitzen im Vakuum Kohlensäure ab und liefern dabei Substanzen, die nach ihrer Zusammensetzung hätten Ketene sein können. In Wirklichkeit ist aber der Reaktionsverlauf ein anderer. Die aus dem Anhydrid II durch Kohlensäure-Verlust hervorgehende Substanz ist nicht das Keten III, sondern das ungesättigte Lacton IV. Seine Bildung aus dem Anhydrid II ist derart zu erklären, daß nach Enolisierung der Ketogruppe intramolekulare Acylierung stattfindet, und daß die dabei entstehende Malonestersäure unter Verlust von Kohlensäure das ungesättigte Lacton IV liefert. Dieses Lacton ist bereits von Vorländer und Knötzsch<sup>3)</sup> beschrieben worden, die es aus  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure (V) durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid erhalten haben. Ohne die Synthese von Vorländer und Knötzsch wäre es nicht ganz leicht gewesen, zwischen Keten- oder Lacton-Struktur dieser Substanz zu unterscheiden; denn daß durch Kochen mit verdünntem Aceton die  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure (V), durch Methanol der Methylester, durch Ammoniak das Amid dieser Säure entsteht, ist mit beiden Strukturen (III, IV) vereinbar. Wir haben daher noch versucht, durch Hydrierung eine Entscheidung herbeizuführen, wobei wir aus dem Keten III einen Aldehyd, aus dem ungesättigten Lacton IV ein gesättigtes Lacton erwarteten; tatsächlich entstehen jedoch saure Produkte bei der Hydrierung, worüber wir in der auf S. 461 folgenden Abhandlung berichten.

### Beschreibung der Versuche.

[ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-anhydrid (II).

6.4 g [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure<sup>4)</sup> werden mit 10 ccm Benzol und 2.4 g Thionylchlorid übergossen und in ein Wasserbad von 70° gesetzt. Es tritt lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd ein. Nach etwa 1 Stde. ist eine klare, gelbe Lösung entstanden. Diese wird über Nacht in den Eisschrank gesetzt. Die sich ausscheidende Substanz wird aus Benzol umkristallisiert. Sie schmilzt unzersetzt bei 153—154° und bildet unter dem Mikroskop gedrungene Nadeln.

<sup>3)</sup> A. 294, 333 [1897].

<sup>4)</sup> A. 294, 332 [1897].

0.1558 g Sbst.: 0.4190 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.44, H 4.80. Gef. C 73.4, H 5.0.

Durch Erwärmen mit Wasser, verd. Salzsäure oder Sodalösung wird das Anhydrid langsam, durch verd. Natronlauge schnell in die Säure zurückverwandelt.

Durch 3-stdg. Kochen mit der 20-fachen Menge absolut. Alkohol entsteht aus dem Anhydrid der Halbester der zugehörigen Säure. Er krystallisiert aus verd. Methanol in kleinen Warzen vom Schmp. 122°. Die gleiche Estersäure erhält man durch halbseitige Verseifung des [α-Phenyl-β-benzoyl-äthyl]-malonsäure-esters.

0.1674 g Sbst.: 0.4311 g CO<sub>2</sub>, 0.0914 g H<sub>2</sub>O. — 0.1630 g Sbst. verbrannte. 4.85 ccm n/10-Kalilauge.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.55, H 5.93. Äquiv.-Gew. 340.2. Gef. C 70.3, H 6.1. Äquiv.-Gew. 337.

Mit Ammoniak liefert das Anhydrid die entsprechende Amidsäure. Leitet man in eine Lösung von 2 g Anhydrid in 60 ccm Benzol gasförmiges Ammoniak ein, so entsteht bald ein Niederschlag, das Aminoniumsalz der Amidsäure. Man löst es in Wasser und fällt mit Salzsäure die Amidsäure aus. Sie kann aus Alkohol in feinen Nadeln erhalten werden und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 151°.

0.1134 g Sbst.: 0.2880 g CO<sub>2</sub>, 0.0527 g H<sub>2</sub>O. — 0.1220 g Sbst.: 5.1 ccm N (20° 750 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 69.42, H 5.50, N 4.50. Gef. C 69.3, H 5.2, N 4.7.

Beim Erhitzen des Anhydrids entsteht das Lacton der δ-Oxy-β,δ-diphenyl-γ,δ-pentensäure (IV): 5 g Anhydrid werden in einem Paraffinbade im Vakuum langsam erhitzt. Bei 150° schmilzt die Substanz zusammen, bei 175—205° tritt lebhafte Kohlensäure-Entwicklung auf. Erwärmst man nun höher, so geht bei 245—250°, 14 mm ein dickes, etwas gelb gefärbtes Öl über, das nach längerem Stehen vollständig erstarrt. Man krystallisiert aus wenig Aceton unter Zusatz von Ligroin um und erhält lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 88—89°. Ausbeute 80—85% der Theorie.

Durch 24-stdg. Kochen mit Methanol entsteht aus dem Lacton der Methylester der β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (V)<sup>5)</sup> vom Schmp. 94°.

Starkes alkoholisches Ammoniak verwandelt das Lacton in der Kälte in das Amid der β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure. Es krystallisiert aus Methanol in sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 159°.

[α-(Methylendioxy-phenyl)-β-benzoyl-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-äthyl]-malonester (VI) und -malonsäure. VI. CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

10.08 g Piperonylidene-acetophenon<sup>6)</sup> und 6.4 g Malonester werden in einem Gemisch von 25 ccm Methanol und 25 ccm Benzol gelöst, mit 2 ccm 10-proz. Natriummethylat versetzt und 2 Tage sich selbst überlassen. Man verdampft dann das Lösungsmittel auf dem Wasserbade und stellt 1 Tag in den Eisschrank. Das erstarrte Material wird zerkleinert, zunächst mit wenig Wasser ausgezogen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält feine Nadeln vom Schmp. 94°. Ausbeute 85%.

<sup>5)</sup> C. 1907, I 1541.

<sup>6)</sup> B. 29, 1892 [1896].

0.1565 g Sbst.: 0.3840 g CO<sub>2</sub>, 0.0777 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.96, H 5.87. Gef. C 66.9, H 5.6.

Die Verseifung des Esters erfordert einige Sorgfalt: 4.12 g Ester werden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2.3 g Kaliumhydroxyd (4 Mol.) in 3 ccm Wasser versetzt. Der sich rasch bildende Krystallbrei wird öfters durchgerührt und bleibt 24 Stdn. stehen. Das ausgeschiedene Salz wird abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und in 4 Tln. Wasser gelöst. Dabei hinterbleiben etwa 5% zurückgebildetes Piperonylidien-acetophenon. Die Lösung des Salzes gießt man unter kräftigem Rühren in überschüssige Salzsäure und vermeidet dadurch die Abscheidung des sehr schwer löslichen sauren Kaliumsalzes. Nach 1–2 Tagen kann man die ausgeschiedene Säure absaugen. Sie kristallisiert aus verd. Methanol in feinen Nadeln, die bei 159° unt. Zers. schmelzen. Die Säure färbt sich an der Luft leicht gelb.

[ $\alpha$ -(Methylendioxy-phenyl)- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure-anhydrid.

7 g [ $\alpha$ -(Methylendioxy-phenyl)- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure werden mit 14 ccm Benzol übergossen, 2.7 g Thionylchlorid zugegeben und im Wasserbade auf 75–80° erwärmt. Es findet mäßige Schwefeldioxyd- und Chlorwasserstoff-Entwicklung statt, und in 2½ Stdn. ist eine dunkelrotbraune Lösung entstanden. Läßt man sie 2–3 Tage im Eisschrank stehen, so zeigen sich einzelne Krystalle, die man stark vermehren kann, wenn man das Benzol in einer Kältemischung ausfrieren läßt. Beim Abfiltrieren erhält man eine schinige Masse, die beim Anrühren mit wenig trocknem Äther zu einem gelbgrauen Pulver zerfällt. Es ist schwer löslich in Aceton und Eisessig und kann aus Benzol umkristallisiert werden. Man erhält in einer Ausbeute von nur 10–15% gedrungene Nadeln, die bei 192° unt. Zers. schmelzen.

0.1098 g Sbst.: 0.2703 g CO<sub>2</sub>, 0.0414 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 67.43, H 4.17. Gef. C 67.2, H 4.2.

Das Anhydrid löst sich beim Erwärmen in verd. Natronlauge auf, in Soda-Lösung erst nach längerem Kochen. Beim Ansäuern fällt die als Ausgangsmaterial benutzte Säure vom Schmp. 159° aus.

Durch Einleiten von Ammoniak in die auf 40° erwärnte benzolische Lösung des Anhydrids erhält man das Ammoniumsalz der Amidsäure. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure die freie Amidsäure, die aus verd. Methanol in kurzen Nadeln vom Schmp. 145° kristallisiert.

0.1246 g Sbst.: 4.6 ccm N (24°, 756 mm). -- 0.1494 g Sbst. verbraucht. 4.23 ccm  $n_{10}$ -Kalilauge.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. N 3.94, Äquiv.-Gew. 355. Gef. N 4.2, Äquiv.-Gew. 353.

Lacton der  $\delta$ -Oxy- $\beta$ -[methylendioxy-phenyl]- $\delta$ -phenyl- $\gamma$ , $\delta$ -pentensäure, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH.CH:C.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

VII.  $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2.\text{CO.O} \end{array}$

0.2 g des vorstehend beschriebenen Anhydrids werden in einem Ölbad von 200° belassen, bis die Kohlensäure-Entwicklung beendet ist. Es hinterbleibt ein braunschwarzes Harz, das zuerst mit wenig Methanol gut durchgearbeitet wird. Das jetzt hellbraune Pulver wird 2-mal aus Methanol kristallisiert. Der Schmp. liegt dann bei 94°.

Die gleiche Substanz ist noch auf einem anderen Wege dargestellt worden: Die oben beschriebene [ $\alpha$ -(Methylendioxy-phenyl)- $\beta$ -benzoyl-äthyl]-malonsäure geht durch 1-stdg. Erhitzen auf 170° unter Kohlendioxyd-Verlust in die  $\beta$ -[Methylendioxy-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure über, die aus heißer 75-proz. Essigsäure in Nadeln vom Schmp. 154—155° krystallisiert. Kocht man diese neue Säure mit der 5-fachen Menge Essig-säure-anhydrid 6 Stdn., so erhält man in einer Ausbeute von 80% das ungesättigte Lacton VII vom Schmp. 94°.

0.1608 g Sbst.: 0.4328 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.44, H 4.80. Gef. C 73.4, H 5.0.

Durch 10-stdg. Kochen mit der 60-fachen Menge 50-proz. Aceton wird das Lacton verseift; man erhält die als Ausgangsmaterial verwendete  $\beta$ -[Methylendioxy-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure zurück.

Alkohol. Ammoniak führt das ungesättigte Lacton rasch in das Amid der  $\beta$ -[Methylendioxy-phenyl]- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure über. Es krystallisiert aus Methanol in feinen Nadeln vom Schmp. 156°.

0.1346 g Sbst.: 0.3417 g CO<sub>2</sub>, 0.0684 g H<sub>2</sub>O. — 0.1162 g Sbst.: 4.85 ccm N (22°, 752 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 69.42, H 5.51, N 4.50. Gef. C 69.3, H 5.7, N 4.0.

#### [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -acetyl-äthyl]-malonsäure-anhydrid.

5 g [ $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -acetyl-äthyl]-malonsäure<sup>7)</sup> vom Schmp. 115° werden mit 10 ccm Benzol übergossen und 2.4 g Thionylchlorid zugesetzt. Bei 60—70° ist nach ungefähr 1 Stde. Lösung eingetreten. Nach 2-tägigem Stehen der gelbgefärbten Flüssigkeit im Eisschrank krystallisiert das Anhydrid aus, das aus 3 Tln. Benzol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert wird. Es bildet kurze Nadeln vom Schmp. 129°. Ausbeute 35—40%. In Äther, Ligroin und Petroläther ist der Körper fast unlöslich, in Soda ist er bei längeren Kochen löslich, in Natronlauge löst er sich rascher auf; beim Ansäuern fällt die zugehörige Malonsäure vom Schmp. 115° aus.

0.1390 g Sbst.: 0.3416 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 67.21, H 5.21. Gef. C 67.1, H 5.3.

Das Anhydrid geht durch 8-stdg. Kochen mit der 20-fachen Menge absolut. Alkohol in die entsprechende Estersäure über. Sie ist nicht ganz leicht fest zu erhalten, krystallisiert aber allmählich in feinen Nadeln vom Schmp. 106°.

0.1360 g Sbst.: 0.3212 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O. — 0.1470 g Sbst. verbraucht. 5.27 ccm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Kali-Lauge.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 64.72, H 6.52, Äquiv.-Gew. 278. Gef. C 64.4, H 6.7, Äquiv.-Gew. 279.

Im Vakuum von 12 mm lässt sich das Anhydrid gegen 200° teilweise unzersetzt verflüchtigen. Erhitzt man es hingegen in einem Vakuum von 175 mm, so gibt die zunächst klar geschmolzene Masse bei Steigerung der Temperatur lebhaft Kohlensäure ab, und schließlich geht gegen 228° ein gelblich gefärbtes Öl über. Durch Rektifikation, wobei es unter 12 mm bei 16° destilliert, wird es farblos. Dieses Öl ist identisch mit dem von Vorländer und Knötzsch<sup>8)</sup> beschriebenen Lacton der  $\delta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ , $\delta$ -hexensäure.

Berlin, Pharmazeut. Institut.

<sup>7)</sup> A. 294, 321 (1897).

<sup>8)</sup> A. 294, 324—327 (1897).