

*d*-Usninsäure: Aus der Fraktion (A) wurden in Chloroform lösliche, gelbe Prismen vom Schmp. 202° und dem  $[\alpha]_D^{20} = +492^0$  erhalten. Ausbeute 5.6 %.

Evernsäure: Der in Chloroform unlösliche Bestandteil aus der Fraktion (A) bildete nach dem Umlösen aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 170°. Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Die fast farblose Lösung in Alkalilauge wird beim Erwärmen rötlich und fluoresciert grün.

Bei kurz dauerndem Methylieren mit Diazo-methan wurde ein bei 148° schmelzender Methylester<sup>14)</sup> (Krystalle; Ausbeute 1.8 %) erhalten. Der Aceton-Auszug ergab farblose, weiße Krystalle vom Schmp. 211°, die sich als identisch mit den Krystallen vom gleichen Schmp. aus *Usnea longissima* erwiesen.

## 266. Richard Kuhn und Max Hoffer: Zum Reaktionsverlauf der Amalgam-Hydrierungen; $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 28. Juli 1933.)

Die Thielesche Regel hat in der Reihe der symmetrischen Diphenylpolyene<sup>1)</sup> (1.6-, 1.8- und 1.10-Addition), sowie der symmetrischen Carotinoid-carbonsäuren<sup>2)</sup> (1.14- und 1.18-Addition) eine unerwartete Erweiterung ihres Gültigkeits-Bereiches erfahren. Bei diesen Verbindungen, die bei Hydrierung mit Natrium- oder Aluminium-amalgam  $\omega$ ,  $\omega'$ -Dihydroverbindungen liefern, kommen ausgesprochen „negative“ Substituenten (Phenyle, Carboxyle) nur an den Enden der Polyen-Ketten vor. Auch bei den aliphatischen Polyen-monocarbonsäuren<sup>3)</sup> findet, wie wir gezeigt haben, noch überwiegend  $\omega$ ,  $\omega'$ -Addition statt. Bei unsymmetrischer Stellung „negativer“ Substituenten läßt sich jedoch keine Voraussage über den Reaktions-Verlauf machen.

Das Verhalten solcher Diene und Polyene bei der Hydrierung mit Amalgam ist noch in wesentlichen Punkten ungeklärt. H. Burton und Ch. K. Ingold<sup>4)</sup> haben auch für derartige Fälle theoretische Vorstellungen entwickelt und für Butadiene, die zwei negative Substituenten in 1.2-Stellung besitzen, Addition des Wasserstoffs in 1.2-Stellung vorausgesagt. Am Beispiel der  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure, die danach  $\alpha$ -Vinyl-dihydro-zimtsäure liefern sollte, haben jedoch R. Kuhn und A. Deutsch<sup>5)</sup> festgestellt, daß unter 1.4-Addition fast ausschließlich  $\alpha$ -Benzyl-crotonsäure gebildet wird. Die

<sup>14)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 1394.

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 123 [1927/28].

<sup>2)</sup> P. Karrer, A. Helfenstein u. R. Widmer, *Helv. chim. Acta* **11**, 1201 [1928]; R. Kuhn u. A. Winterstein, *B.* **65**, 646 [1932].

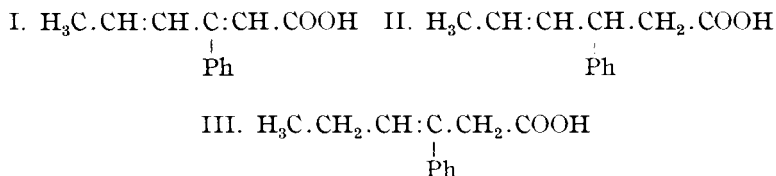
<sup>3)</sup> R. Kuhn u. M. Hoffer, *B.* **65**, 170 [1932]. — Die dort beschriebene Octadien-3.5-säure-(1),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , haben wir inzwischen ganz rein erhalten können. Aus Petroläther krystallisiert diese Säure in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 27°.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **1929**, 2022.

<sup>5)</sup> *B.* **65**, 817 [1932].

Prüfung der Theorie an weiteren Beispielen erschien wichtig, denn die erwartete  $\alpha$ -Vinyl-dihydro-zimtsäure ist noch unbekannt, so daß die Möglichkeit offen gelassen werden mußte, daß sie noch viel unbeständiger ist, als die Vinyl-essigsäure, die leicht in Crotonsäure übergeht. Einen in dieser Hinsicht geeigneteren Prüfstein schien uns die  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure darzustellen.

Die  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure (I) sollte nach H. Burton und Ch. K. Ingold unter 1.2-Addition ausschließlich  $\beta$ -Propenyl-hydro-zimtsäure (II) liefern. Unter 1.4-Addition könnte aber auch  $\beta$ -Phenyl-hexen-3-säure-(I) (III) entstehen. Gefunden wurde, daß bei sorgfältiger Reduktion mit Natrium-



amalgam beide Dihydro-säuren nebeneinander entstehen. Das Mengen-Verhältnis ergibt sich aus den Produkten des oxydativen Abbaus, der mit Kaliumpermanganat durchgeführt wurde. Das analysenreine Gemisch der Dihydro- $\beta$ -phenyl-sorbinsäuren lieferte 27.5 % d. Th. Phenyl-bernsteinsäure, die nur aus II entstehen kann, und 68.2 % d. Th. Benzoesäure, die unter den gewählten Bedingungen wohl nur aus III hervorgeht. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Analyse der erhaltenen flüchtigen Fettsäuren, die zu 28.5 % bzw. 29.5 % aus Essigsäure (entsprechend II) und zu 69.5 bzw. 70.5 % aus Propionsäure (entsprechend III) bestanden. Danach findet bei der  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure zu 30 % 1.2-Addition und zu 70 % 1.4-Addition statt. Der theoretisch erwartete Reaktionsverlauf tritt gegenüber der 1.4-Addition zurück. Beide Dihydro-säuren sind so stabil, daß eine sekundäre Bildung der  $\Delta^2$ -Säure unwahrscheinlich ist und der bei der  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure mögliche Einwand entfällt.

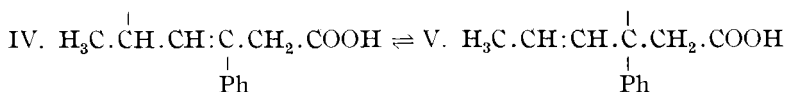
Die Erfahrungen an der  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure und  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure legen folgende theoretische Vorstellung über den Reaktions-Verlauf der Amalgam-Hydrierung nahe: Die erste Stufe der Reaktion besteht in der Anlagerung von 1 Natriumatom (Metallatom) bzw. 1 Wasserstoffatom. Für die Annahme einer Monohydro-verbindung spricht: a) Die statistische Unwahrscheinlichkeit eines Dreierstoßes, b) Die wiederholt bei Amalgam-Hydrierungen beobachtete Bildung pinakon-artiger Reduktionsprodukte von doppeltem Molekulargewicht (Dimerisierung der Radikale<sup>6)</sup>), c) Die Möglichkeit, in geeigneten Fällen freie Radikale durch Amalgam-Hydrierung präparativ darzustellen<sup>7)</sup>. Die Stelle, an der die primäre Anlagerung erfolgt, wird in Übereinstimmung mit den Vorstellungen Ch. K. Ingolds an einem den „negativen“ Substituenten benachbarten

<sup>6)</sup> vergl. z. B. „Dihydro-disorbinsäure“ bei R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **65**, 170 [1932].

<sup>7)</sup> Beispiel: Monohydro- $\beta$ -naphthophenaziniumsals nach R. Kuhn u. H. Kalschmitt (unveröffentlicht). Die Radikal-Natur folgt nach Messungen mit H. Katz aus dem Paramagnetismus (gef.  $\sigma = +102.7 \times 10^{-5}$  für das Perchlorat).

Kohlenstoffatom zu suchen sein<sup>8)</sup>. Die von Ch. K. Ingold gemachte Annahme, daß auch das zweite H-Atom eine entsprechende Stelle des Moleküls aufsucht, trifft aber nicht zu. Die Ursache dafür erblicken wir darin, daß bei der radikal-artigen Monohydro-verbindung die noch vorhandenen Doppelbindungen besondere Beweglichkeit besitzen. Untersuchungen von R. Fittig<sup>9)</sup>, von G. A. R. Kon und R. P. Linstead<sup>10)</sup>, haben ergeben, daß sich unter dem Einfluß von verschiedenen Katalysatoren echte Gleichgewichte zwischen  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Carbonsäuren einstellen. Eine entsprechende Umlagerung der Monohydro-säuren wird noch sehr viel leichter eintreten, da sie lediglich eine Umgruppierung von Elektronen, ohne Wanderung von H-Atomen, zur Voraussetzung hat. Wir schließen, daß das Verhältnis von 1.2- und 1.4-Addition, das bei der Amalgam-Hydrierung eines Diens beobachtet wird, mit den Stabilitäts-Verhältnissen der tautomeren Monohydro-formen zusammenhängt.

Die von uns aufgefundenen Widersprüche zur Theorie von Ch. K. Ingold erklären sich auf Grund dieser Vorstellung in ungezwungener Weise. Die Abweichungen liegen nämlich beidemale in der Richtung, daß die zu Ende der Hydrierung noch vorhandenen Doppelbindungen des Dien-Systems nicht, wie erwartet, isoliert, sondern in Konjugation zu anderweitigen Doppelbindungen auftreten: im Falle der  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure konjugiert zur Carboxylgruppe, im Falle der  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure konjugiert zum Phenylrest. Offenbar sind diese Formen gegenüber den nach Ch. K. Ingold erwarteten energetisch bevorzugt, entsprechend einer Bevorzugung des Radikals IV gegenüber V im Falle der  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure.



Das Verhältnis von 1.2- zu 1.4-Addition bei der Sorbinsäure (1:1.5) und  $\beta$ -Methyl-sorbinsäure (1:2) ist demjenigen bei der  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure (1:2) sehr ähnlich. Diese verhält sich demnach wie eine substituierte Sorbinsäure und nicht wie eine substituierte Zimtsäure. Nach den Beobachtungen von R. Willstätter, F. Seitz und E. Bumm<sup>11)</sup> war damit zu rechnen, daß der Reaktions-Verlauf der Amalgam-Hydrierungen vom Reinheitsgrad des verwendeten Amalgams wesentlich abhängen kann. Hr. A. Deutsch<sup>12)</sup> hat vergleichende Versuche über die Hydrierung der Sorbinsäure mit sehr sorgfältig gereinigtem Natrium-amalgam nach R. Willstätter, F. Seitz und E. Bumm und mit gewöhnlichem Natrium-amalgam, das in eisernen Schalen bereitet und mit Metallmessern behandelt war, ausgeführt. Das durch Vakuum-Destillation gereinigte Gemisch der

<sup>8)</sup> Sekundäre Wanderungen des ersten H-Atoms sind in verschiedenen Fällen anzunehmen und bei der  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure sehr wahrscheinlich. Mitunter vollzieht sich auch eine Umlagerung der primär auftretenden Dihydro-verbindungen überraschend leicht, wie R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 123 [1927/28], am Cinnamyliden-fluoren gezeigt haben.

<sup>9)</sup> B. **24**, 82 [1891], **26**, 40 [1893], **27**, 2676 [1894]; A. **283**, 47, 279 [1894].

<sup>10)</sup> 29 Mitteilungen: The Chemistry of the Three-carbon-System; letzte Mitteilung: G. A. R. Kon, R. P. Linstead u. G. W. G. Moelaman, *Journ. chem. Soc. London* **1932**, 2454; s. a. *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 2343. <sup>11)</sup> B. **61**, 876 [1928].

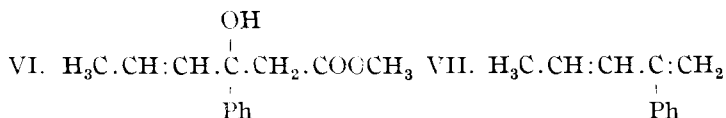
<sup>12)</sup> Promotionsarbeit, Eidgen. Techn. Hochschule Zürich [1932], S. 46ff.

Dihydro-Verbindungen wurde nach den Angaben von H. Burton und Ch. K. Ingold mit Kaliumpermanganat oxydiert und die gebildete Bernsteinsäure (1.2-Addition) als Bariumsalz gewogen. Es ergab sich kein nennenswerter Unterschied.

Gewöhnl. Na-Amalgam: 40.2 % und 43.0 % 1.2-Addition.

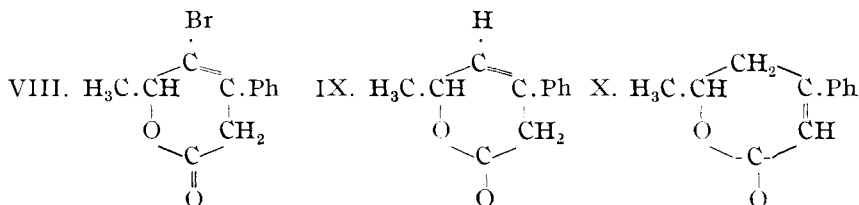
Gereinigt. Na-Amalgam: 44.2 % und 46.5 % 1.2-Addition.

Zur Synthese der  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure ließen wir Crotonyl-benzol ( $\omega$ -Äthyliden-acetophenon) mit Zink und Brom-essigester reagieren. Unter den von uns für ähnliche Umsetzungen empfohlenen Bedingungen<sup>13)</sup> erhielten wir den  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxy-dihydro-sorbinsäure-methylester (VI), Schmp. 58°, in einer Ausbeute von 70–75 % d. Th. Durch Vakuum-Destillation unter Zusatz einiger Tropfen Phosphoroxychlorid<sup>14)</sup> gelang es, die Wasser-Abspaltung im gewünschten Sinne durchzuführen und mit einer Ausbeute von 40 % d. Th. den  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure-methylester zu gewinnen, dessen alkalische Verseifung zur freien  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure (I) Schmp. 134°, führte.



Die  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxy-dihydro-sorbinsäure ist aus dem entsprechenden Ester (VI) durch Einwirkung von wäßrig-methylalkohol. Kalilauge leicht erhältlich und schmilzt bei 122°. Erhitzt man sie über den Schmelzpunkt, so spaltet sie glatt Kohlensäure und Wasser ab<sup>15)</sup>. Bei vorsichtiger Ausführung der thermischen Zersetzung im Vakuum destilliert das bisher unbekannte 2-Phenyl-pentadien-(1.3) (1-Methyl-3-phenyl-butadien) (VII) als wasserhelles Öl, von starkem jasmin-ähnlichem Geruch über. Der bei 85–86° (15 mm) siedende Kohlenwasserstoff (VII) polymerisiert sich leicht zu einem schönen, klaren und zähen Kautschuk.

Läßt man Brom in Chloroform auf  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxy-dihydro-sorbinsäure einwirken, so wird unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff und Wasser ein Monobrom-lacton  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$  gebildet, dem vermutlich die Konstitution VIII zukommt. Das Brom-lacton geht durch Reduktion



<sup>13)</sup> R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **65**, 651 [1932].

<sup>14)</sup> vergl. R. Stoermer, F. Grimm u. E. Laage, B. **50**, 959 [1917], u. zw. S. 966; zum stereochemischen Reaktions-Verlauf vergl. R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **65**, 651 [1932].

<sup>15)</sup> F. G. Fischer u. K. Löwenberg, B. **66**, 669 [1933], haben auf gleiche Weise eine Reihe aliphatischer, ungesättigter Kohlenwasserstoffe dargestellt.

mit Zinkstaub in Eisessig in ein brom-freies  $\beta$ -Phenyl-sorbinlacton vom Schmp.  $100^{\circ}$  über, für das wir Formel IX in Betracht ziehen ( $\delta$ -Lacton). Läßt man auf dieses Lacton alkohol. Chlorwasserstoff einwirken, so geht etwa die Hälfte in  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure-ester (I) über, während ein Viertel zu einem isomeren Lacton vom Schmp.  $63^{\circ}$  umgelagert wird (vermutlich X).

Die Absorptionsspektren der isomeren  $\beta$ -Phenyl-sorbinlactone sind in Figur 1 nach licht-elektrischen Messungen dargestellt. Aus der Lage der

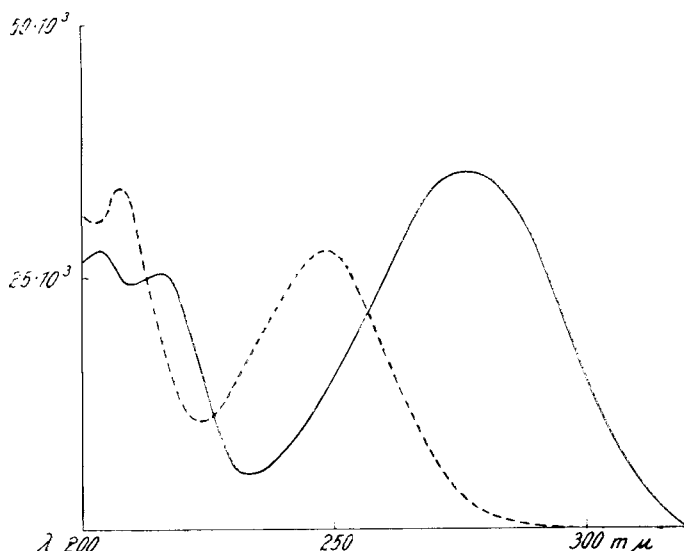


Fig. 1. Absorptionskurven der  $\beta$ -Phenyl-sorbinlactone in absol. Alkohol.

— — — — — Lacton vom Schmp.  $63^{\circ}$ .

- - - - - Lacton vom Schmp.  $100^{\circ}$ .

Abszissen: Wellenlängen in  $m\mu$ .

Ordinaten:  $\alpha = \frac{2.30}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$  ( $c$  in Molen/Liter,  $d$  in  $cm$ ).

Absorptionsmaxima geht deutlich hervor, daß beim Lacton vom Schmp.  $63^{\circ}$  Phenyl- und Carbonylgruppe in Konjugation stehen<sup>16)</sup>, während dies beim Lacton vom Schmp.  $100^{\circ}$  nicht der Fall ist. Das höherschmelzende  $\beta$ -Phenyl-sorbinlacton ist am einfachsten durch Behandeln der  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxy-dihydro-sorbinsäure oder ihres Methylesters (VI) mit Eisessig-Chlorwasserstoff zugänglich.

### Beschreibung der Versuche.

3-Phenyl-hexen-(4)-ol-(3)-säure-(1)-methylester ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxy-dihydro-sorbinsäure-methylester, VI).

73 g Crotonyl-benzol (0.5 Mol.), dargestellt nach der Methode von C. Dufrasse und M. Demontvignier<sup>17)</sup>, werden mit 85 g (0.55 Mol.)

<sup>16)</sup> Das langwelligste Absorptionsmaximum (276  $m\mu$ ) stimmt mit demjenigen der *trans*-Zimtsäure in Alkohol (273  $m\mu$ ) nahe überein; vergl. A. Smakula u. A. Wassermann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **155**, 353 [1931].

<sup>17)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 843 [1927].

Brom-essigsäure-methylester und 150 ccm trockenem Benzol gemischt und nach Zugabe von 35 g Zink in Spänen zum Sieden erhitzt, bis die spontane Reaktion einsetzt, die man durch Kühlen von außen mäßigt. Nach ihrer Beendigung wird noch 20 Min. zur Vervollständigung der Reaktion sieden gelassen, dann mit Eis und verd. Schwefelsäure versetzt, die Benzol-Lösung getrocknet und das Benzol bei 100–105° (Ölbad) abdestilliert. Der Rückstand wird mit dem 3-fachen Volumen Benzin vermischt und im Kältegemisch krystallisieren gelassen. Man saugt ab und löst aus Benzin um. Ausbeute 70 g. Aus den Mutterlaugen erhält man noch weitere 5–10 g, so daß sich die Ausbeute auf 70–75 % erhöht. Die Substanz stimmt in ihren Eigenschaften mit den von E. P. Kohler und G. L. Heritage<sup>18)</sup> angegebenen überein. Sie krystallisiert aus Benzin (Sdp. 70–80°) in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 58°, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, nur in Petroläther schwer löslich sind.

Versetzt man die Lösung des Esters in Schwefelkohlenstoff mit 2 Atomen Brom, so fällt sofort unter Entfärbung ein Bromid aus, das teilweise schon in der Kälte und vollständig beim Umkrystallisieren aus viel Benzol oder Toluol HBr abspaltet. Dabei erhält man weiße Nadeln des Monobrom-oxy-esters, die bei 179–180° (korr., Berl-Block) schmelzen<sup>19)</sup>. Die Substanz ist schwer löslich in Benzin, Schwefelkohlenstoff, gut löslich in Äther, Essigester, Aceton. Aus Alkohol krystallisiert sie in derben, glänzenden Prismen.

4.327 mg Sbst.: 8.165 mg CO<sub>2</sub>, 1.850 mg H<sub>2</sub>O. — 7.042 mg Sbst.: 4.594 mg AgBr.  
 C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br (299.0). Ber. C 52.17, H 5.05, Br 26.73.  
 Gef. „ 51.44, „ 4.78, „ 27.76.

### 3-Phenyl-hexen-(4)-ol-(3)-säure-(1) (β-Phenyl-β-oxy-dihydro-sorbinsäure).

20 g des Esters wurden in 50 ccm Methanol am Wasserbade gelöst, 30 ccm 25-proz. wäßrige Kalilauge zugesetzt und 1 Stde. erwärmt. Hierauf wurde noch Wasser (100 ccm) zugesetzt, mit etwas Tierkohle zur Entfernung geringer harziger Nebenprodukte behandelt und das erhaltene Filtrat mit verd. Salzsäure angesäuert. Die Säure fiel als sofort erstarrendes Öl aus. Zur vollständigen Abscheidung ließ man noch einige Stunden an einem kühlen Ort stehen. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol lagen 16.0 g reine Oxy-säure vor, das sind 85 % d. Th. Die Substanz krystallisiert aus Benzol in farblosen Prismen, die bei 121–122° (korr., Berl) unter Abgabe von Wasser und CO<sub>2</sub> schmelzen. Sie ist gut löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Wasser.

4.320 mg Sbst.: 11.105 mg CO<sub>2</sub>, 3.73 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (206.1). Ber. C 69.90, H 6.85. Gef. C 70.11, H 7.07.

In Chloroform gelöst, absorbiert die Substanz begierig Brom. In kurzer Zeit entwickelt sich Bromwasserstoff. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels und Anreiben des Rückstandes mit etwas Schwefelkohlenstoff hinterbleibt eine weiße, krystalline Masse, aus der man durch Umlösen aus Benzol unter Zusatz von etwas Petroläther und hierauf aus

<sup>18)</sup> Amer. chem. Journ. **43**, 484 [1910]; C. **1910**, II 465.

<sup>19)</sup> E. P. Kohler u. G. L. Heritage (l. c.) geben 175° an.

verd. Methanol oder Tetrachlorkohlenstoff ein Brom-lacton in schönen, langen, schmalen Prismen vom Schmp.  $110-110.3^{\circ}$  (korr., Berl) erhält.

4.202 mg Sbst.: 8.445 mg  $\text{CO}_2$ , 1.615 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$  (267.0). Ber. C 53.94, H 4.16. Gef. C 54.16, H 4.30.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, weniger gut in Äther, sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Wasser. In verd. Natronlauge löst sie sich erst nach einigem Kochen, beim Ansäuern trübt sich die Lösung, das Lacton scheidet sich jedoch nicht mehr krystallinisch ab.

### 2-Phenyl-pentadien-(1.3) (VII).

5 g der Oxy-säure werden in einem 50 ccm fassenden Claisen-Kolben im Ölbad allmählich auf  $130^{\circ}$  zum beginnenden Schmelzen erwärmt. Hierauf wird das Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe angestellt und die Temperatur des Bades allmählich auf  $160^{\circ}$  gesteigert. Dabei destilliert unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure der Kohlenwasserstoff fast vollständig zwischen  $80^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  über. Nach nochmaliger Destillation siedet alles bei  $85-86^{\circ}$  (15 mm). Die Ausbeute beträgt 3.0 g, d. s. 85 % d. Th.

Das 1-Methyl-3-phenyl-butadien ist ein bewegliches, wasserhelles Öl von starkem, jasmin-ähnlichem Geruch. Es läßt sich bei gewöhnlichem Druck nicht destillieren, da es sich beim Anwärmen an der Luft sehr leicht polymerisiert. Beim Stehen an der Luft autoxydiert sich der Kohlenwasserstoff und verwandelt sich dabei in einen zähen, klaren, farblosen Gummi.

2.693 mg Sbst.: 8.91 mg  $\text{CO}_2$ , 2.06 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.930 mg Sbst.: 13.235 mg  $\text{CO}_2$ , 2.89 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $d_4^{21} = 0.915$ ;  $n_D^{21} = 1.5500$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$  (144.1,  $\frac{1}{5}$ ). Ber. C 91.61, H 8.39, M.-R. 48.96.

Gef. „ 91.73, 91.84, „ 8.44, 8.23, „ 49.92 (Exaltat. 0.96).

### Wasser-Abspaltung aus dem Phenyl-oxy-dihydro-sorbinsäure-ester.

60 g Oxy-ester werden mit 20 Tropfen Phosphoroxychlorid versetzt und im Vakuum von 12 mm erhitzt. Bei  $140^{\circ}$  beginnt die Destillation unter Nebelbildung in der Vorlage, das Thermometer steigt rasch bis  $150^{\circ}$ , dann langsam bis  $160^{\circ}$ , hierauf rasch und unter starker Zersetzung bis gegen  $200^{\circ}$ . Es hinterblieb eine beträchtliche Menge braunes Harz im Kolben. Die Ausbeute an Roh-ester betrug 32 g. Nach noch 2-maliger Fraktionierung bei  $152-158^{\circ}$  (12 mm) wurden 22.5 g erhalten, das sind 40 % d. Th.

Der Ester ist ein farbloses, nahezu geruchloses Öl, das sich an der Luft leicht autoxydiert und sich dabei in eine zähe, in Alkohol schwer lösliche Masse verwandelt.

Der auf diese Weise dargestellte Ester enthält laut Elementaranalyse stets etwas einer kohlenstoff-reicheren Substanz beigemengt.

3.171 mg Sbst.: 9.04 mg  $\text{CO}_2$ , 2.04 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 2.593 mg Sbst.: 7.38 mg  $\text{CO}_2$ , 1.65 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $d_4^{18} = 1.051$ ,  $n_D^{18} = 1.5692$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (202.1,  $\frac{1}{5}$ ). Ber. C 77.18, H 6.98, M.-R. 59.35.

Gef. „ 77.75, 77.50, „ 7.20, 7.12, „ 62.91 (Exaltat. 3.56).

$\beta$ -Phenyl-sorbinsäure (3-Phenyl-hexadien-(2.4)-säure-(1), I).

20 g des Esters, gewonnen nach dem oben beschriebenen Verfahren, wurden mit 80 ccm 10-proz. methanolischer Kalilauge 1 Stde. am Wasserbade verseift. Die Lösung wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und gegen Kongo angesäuert. Es fiel ein gelbliches Öl aus, das bald teilweise krystallinisch erstarrte. Nach dem Stehen an einem kühlen Ort wurde nach einigen Stunden scharf abgesaugt, einmal aus wenig reinem und ein zweites Mal aus 70-proz. Methanol umgelöst. Die Ausbeute betrug 12.5 g, d. s. 67 % d. Th. Das beim Absaugen abgetrennte Öl wurde ausgeäthert und getrocknet. Es erstarrte auch nach mehrwöchigem Stehen im Eisschrank nur zum geringen Teil, der sich als Phenyl-sorbinsäure vom Schmp. 133–134° erwies (0.5 g).

Die  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure löst sich leicht in warmem Alkohol, Essigester, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim Abkühlen zum großen Teil in schönen Prismen ab. Aus reinem Methanol krystallisiert sie in derben, großen Prismen mit briefkuvert-artigen Zeichnungen, aus 70-proz. Methanol in großen, glaubersalz-artigen Bündeln, die das ganze Gefäß durchziehen können. Der Schmp. liegt bei 133–134° (korr., Berl). Sie ist schwer löslich in Wasser, Benzin, Petroläther. Brom wird unter Bromwasserstoff-Entwicklung gebunden, nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine weiße, krystallinische Masse, aus der wir keine einheitliche Verbindung abgeschieden haben.

4.513 mg Sbst.: 12.69 mg CO<sub>2</sub>, 2.625 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (188.1). Ber. C 76.55, H 6.43. Gef. C 76.68, H 6.58.

Der reine Methylester wurde aus der Säure durch Einleiten von Salzsäure in die methanolische Lösung erhalten. Er siedet unter 18 mm bei 154–156°. Bei der Verseifung erhält man die Säure in nahezu theoretischer Ausbeute zurück.

$n_D^{20} = 1.049$ ,  $n_D^{25} = 1.5640$ .

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (202.11,  $\frac{1}{5}$ ). Ber. M.-R. 59.35. Gef. M.-R. 63.00 (Exaltat. 3.65).

 $\beta$ -Phenyl-sorbinlacton, Schmp. 100° (IX).

20.6 g der Phenyl-oxy-dihydro-sorbinsäure werden in 50 ccm Eisessig gelöst und Salzsäuregas bis zur Sättigung bei Zimmer-Temperatur eingeleitet. Nach Stehen über Nacht gießt man in 300 ccm kaltes Wasser. Dabei fällt das Lacton als bald erstarrendes Öl aus, das mit einem Glasstab zerkleinert und hierauf abgesaugt wird. Man löst aus Schwefelkohlenstoff um. Die Ausbeute beträgt 15.8 g, d. s. 84 % d. Th. Die Substanz krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff oder wenig Methanol in weißen Prismen, die bei 99–100° (korr., Berl) schmelzen. Sie ist gut löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwer in Benzin, Petroläther und Wasser. In verd. Lauge löst sie sich erst beim Erwärmen und fällt beim Ansäuern unverändert aus.

3.765 mg Sbst.: 10.605 mg CO<sub>2</sub>, 2.065 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (188.1). Ber. C 76.55, H 6.43. Gef. C 76.82, H 6.14.

Man erhält das gleiche Lacton auch aus dem Oxy-ester direkt auf die gleiche Weise in etwas schlechterer Ausbeute. Dabei ist offenbar eine Umesterung mit der Essigsäure anzunehmen. Aus 22 g Oxy-ester erhielten wir 12 g reines Lacton, d. s. 63 % d. Th.



Monobrom- $\beta$ -phenyl-sorbinlacton (VIII).

1 g des Lactons wird in 5 ccm Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt und mit 0.84 g Brom (2 Atome) in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung versetzt. Es tritt sofort Auflösung der Substanz unter Entfärbung und Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Nach dem Eindunsten der Lösung an der Luft erstarrt die Masse nach wenigen Tagen vollständig und kann aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert werden. Man erhält lange, glänzende Prismen vom Schmp. 110–110.5° in einer Ausbeute von 1.2 g.

6.418 mg Sbst.: 4.564 mg AgBr.

$C_{11}H_{11}O_2Br$  (267.0). Ber. Br 29.94. Gef. Br 30.26.

Der Misch-Schmp. mit dem Brom-lacton aus der Oxy-säure zeigt keine Depression. Durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig wird das brom-freie Ausgangs-Lacton glatt zurückgewonnen.

Behandlung des  $\beta$ -Phenyl-sorbinlactons mit alkohol. Salzsäure.

9.4 g ( $1/20$  Mol.) des Lactons vom Schmp. 100° wurden in 40 ccm Methanol gelöst und unter Kühlung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach Stehen über Nacht wurde in Eiswasser gegossen, ausgeäthert, mit Wasser und verd. Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Bei 145–160° gingen 5.6–6 g  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure-ester über, der nach nochmaliger Fraktionierung bei 153–156° (13 mm) in einer Ausbeute von 5 g (50 %) vorlag. Hierauf stieg das Thermometer rasch auf 200°, worauf bis 212° (12 mm) ein Öl destillierte, das in der Vorlage fast vollständig krystallin erstarrte. Es wurde mit Petroläther angerieben, abgesaugt und aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 2.5–3 g.

Der auf diese Weise dargestellte  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure-methylester zeigte folgende Konstanten:

4.448 mg Sbst.: 12.52 mg  $CO_2$ , 2.745 mg  $H_2O$ . —  $d_4^{19.5} = 1.051$ ,  $n_D^{19.5} = 1.5668$ .

$C_{13}H_{14}O_2$  (202.1,  $15/3$ ). Ber. C 77.18, H 6.98, M.-R. 59.35.

Gef. „ 76.76, „ 6.91, „ 62.80 (Exaltat. 3.45).

Bei der Verseifung liefert der Ester glatt Phenyl-sorbinsäure.

 $\beta$ -Phenyl-sorbinlacton, Schmp. 63° (X).

Das krystallisierte Nebenprodukt stellt wohl ausgebildete, zentimeterlange Prismen vom Schmp. 63° dar. Es siedet unter 12 mm Druck bei 210–212°, ist gut löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln mit Ausnahme von Benzin und Petroläther. Beim Kochen mit verd. Natronlauge löst es sich auf und fällt beim Ansäuern unverändert aus. Es wird jedoch wesentlich schwerer aufgespalten als das isomere Lacton. Brom in Schwefelkohlenstoff wird kaum entfärbt, soda-alkal.  $KMnO_4$ -Lösung dagegen in der Kälte reduziert.

4.247 mg Sbst.: 11.96 mg  $CO_2$ , 2.44 mg  $H_2O$ .

$C_{12}H_{12}O_2$  (188.1). Ber. C 76.55, H 6.43. Gef. C 76.66, H 6.42.

Reduktion der  $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure mit Natrium-amalgam.

I. 9.4 g ( $1/20$  Mol.) der gepulverten Phenyl-sorbinsäure wurden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 110 g 8-proz. Natrium-amalgam (50 % Überschuß) unter Rühren und Eiskühlung in 5 Portionen innerhalb 2 Stdn.

versetzt, wobei wir das Alkali von Zeit zu Zeit mit verd. Schwefelsäure abstumpften. Nach dem Abtrennen des Quecksilbers schied sich das Hydrierungsprodukt beim Übersäuern mit verd. Schwefelsäure ölig ab, es wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abtreiben des Äthers bei 1 mm destilliert. Es ging nahezu vollständig bei 134–136° als farbloses Öl über. Die Ausbeute betrug 8,5 g, d. s. 80 % d. Th. Das Produkt löste sich klar in 1-n. Sodalösung, beim Verdünnen mit reichlich Wasser schieden sich Spuren einer öligen Substanz vom Charakter eines Lactons aus. Die Sodalösung wurde deshalb ausgeäthert, die Säure in Freiheit gesetzt und abermals bei 1 mm Druck destilliert. Sdp. 135–136°. Ausbeute 8,0 g. Die Lösung in Soda blieb nun auch beim Verdünnen klar. — II. Unter ständigem Einleiten von CO<sub>2</sub> wurde die gleiche Reduktion ausgeführt. Das Produkt verhielt sich gleich und zeigte mit dem zuerst dargestellten genau übereinstimmende Konstanten.

Das Hydrierungsprodukt ist ein farbloses, ziemlich viscoses Öl, das in der Kälte zäher wird, jedoch nicht krystallisiert. Die nicht zu verdünnte Lösung der Alkalisalze scheidet auf Zusatz konz. Lauge diese als viscos-flüssige Phase ab. Erdalkali-, Zink-, Kupfer- und Silbersalze sind schwer löslich in Wasser und amorph.

4.151 mg Sbst.: 11.51 mg CO<sub>2</sub>, 2.74 mg H<sub>2</sub>O. — 4.186 mg Sbst.: 11.62 mg CO<sub>2</sub>, 2.82 mg H<sub>2</sub>O. —  $d_{4}^{18.5} = 1.060$ ,  $n_D^{18.5} = 1.5355$ .

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.1,  $\frac{1}{4}$ ). Ber. C 75.75, H 7.42, M.-R. 54.98.

Gef. „ 75.63, 75.71, „ 7.39, 7.56. „ 55.89 (Exaltat. 0.91).

Die Substanz addiert in Schwefelkohlenstoff genau 2 Atome Brom, gegen Ende der Einwirkung entwickelt sich Bromwasserstoff. Das Bromierungsprodukt krystallisierte nicht und besaß Lacton-Charakter.

0.1650 g Sbst. wurden mit 15 ccm einer Brom-Schwefelkohlenstoff-Lösung versetzt, die 26.25 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat entsprachen. Nach 15 Min. wurde nach Zusatz von KJ und Schwefelsäure mit  $n_{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert: 8.50 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat-Lösung.

Gef.  $190.1 \times (26.25 - 8.50) / 0.1650 \times 1000 = 2.04$  Atome Br/Mol.

0.1569 g Sbst., 15 ccm Bromlösung, zurücktitriert nach 1 Stde.: 9.40 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat.

Gef.  $190.1 \times (26.25 - 9.40) / 0.1569 \times 1000 = 2.04$  Atome Br/Mol.

### Oxydation der Dihydro- $\beta$ -phenyl-sorbinsäuren (II, III).

I. 2.00 g Dihydro-phenyl-sorbinsäure wurden mit 3 g kryst. Soda und 50 ccm Wasser in Lösung gebracht und 7.2 g (6 Atome O + 10 %) KMnO<sub>4</sub>, gelöst in 200 ccm Wasser, unter Eiskühlung und Rühren innerhalb 4 Stdn. tropfenweise zugegeben. Nach 10-stdg. Stehen in der Kälte wurde durch tropfenweisen Zusatz von Bisulfit völlig entfärbt und vom Braunstein abgesaugt. Dieser wurde 3-mal mit heißem Wasser digeriert und die Waschwässer, mit dem Filtrat vereinigt, im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Ansäuern mit Phosphorsäure fiel ein dicker Niederschlag aus, hauptsächlich Benzoesäure. Nun trieben wir mit Wasserdampf über, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte.

Der Kolben-Rückstand schied beim Abkühlen Phenyl-bernsteinsäure krystallisiert aus. Er wurde 3-mal mit  $\frac{1}{2}$  Volumen Äther ausgeschüttelt, wodurch ihm die Phenyl-bernsteinsäure quantitativ entzogen wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde zur Trennung von einer kleinen Menge

Oxalsäure in 3–4 ccm heißem Wasser gelöst und die Lösung 24 Std. bei 0° belassen. Dabei krystallisierte die Phenyl-bernsteinsäure praktisch vollständig und rein aus. Sie wurde durch einen Gooch-Tiegel filtriert und nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator gewogen: 0.561 g; Schmp. und Misch-Schmp. 161°. Bei völliger 1.2-Addition des Wasserstoffs an die Phenyl-sorbinsäure wären 2.04 g zu erwarten gewesen. Daher gefunden: 27.5 % 1.2-Addition.

Wir haben uns überzeugt, daß Phenyl-bernsteinsäure durch soda-alkalische  $\text{KMnO}_4$ -Lösung in der Kälte nicht, erst in der Siedehitze langsam, angegriffen wird.

Das Wasserdampf-Destillat wurde gegen Phenol-phthalein neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Nach Aufnahme in 3 ccm Wasser wurde mit einem kleinen Überschuß Phosphorsäure angesäuert und nach 24-stdg. Stehen bei 0° die Benzoesäure scharf abgesaugt. Nach erneuter Wasserdampf-Destillation verbrauchte sie bei der Titration mit  $n/1$ -NaOH 7.15 ccm gegen Phenol-phthalein, das entspricht 0.872 g Benzoesäure. Schmp. und Misch-Schmp. lagen bei 120°. Bei völliger 1.4-Addition des Wasserstoffs an die Phenyl-sorbinsäure wären 1.28 g Benzoesäure zu erwarten gewesen. Daher gefunden: 68.2 % 1.4-Addition. Der Wert ist wohl etwas zu gering, da Spuren Benzoesäure in der Mutterlauge verbleiben.

Zur Analyse der flüchtigen Fettsäuren wurde die Mutterlauge von letzten Spuren Benzoesäure durch 3-maliges gründliches Ausschütteln mit  $1/2$  Vol. Benzol befreit. Der Benzol-Extrakt wurde vernachlässigt. Die wäßrige Phase wurde erneut mit Wasserdampf destilliert, das Destillat gegen Phenol-phthalein titriert (8.4 ccm  $n/1$ -NaOH, d. s. etwa 80 % der theoretischen Menge) und nach dem Eindampfen am Wasserbade die Silbersalze dargestellt.

0.2354 g Sbst.: 0.1437 g Ag. — 0.2008 g Sbst.: 0.1227 g Ag.

Ber.  $\text{Ag}_1$  für  $\text{Ag C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ : 64.65. Ber.  $\text{Ag}_2$  für  $\text{Ag C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ : 59.63. Gef.  $\text{Ag}_3$  61.05, 61.10.

1.2-Addition = 100 ( $\text{Ag}_3 - \text{Ag}_2 / \text{Ag}_1 - \text{Ag}_2$ ) 1.4-Addition = 100 ( $\text{Ag}_1 - \text{Ag}_3 / \text{Ag}_1 - \text{Ag}_2$ )

Gef. 1.2-Addition: 28.5, 29.5 %, 1.4-Addition: 71.5, 70.5 %.

II. 1.90 g Dihydro-phenyl-sorbinsäure wurden wie oben analysiert. Sie gaben 0.536 g Phenyl-bernsteinsäure, entsprechend 27.6 % 1.2-Addition und 0.808 g Benzoesäure, entsprechend 67.3 % 1.4-Addition.

Aus den flüchtigen Fettsäuren wurde hier die Propionsäure über das basische Bleipropionat abgeschieden und als solche nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurde das Destillat der letzten Wasserdampf-Destillation mit Bleioxyd längere Zeit gekocht, vom überschüssigen Bleioxyd filtriert und am Wasserbade eingengt. Sobald die Krystallisation begann, kühlten wir ab, filterten die reichliche Krystall-Ausscheidung, wuschen mit wenig kaltem Wasser und destillierten nach dem Versetzen mit Phosphorsäure mit Wasserdampf. Die Analyse des Silbersalzes stimmte auf Propionsäure.

0.0916 g Silbersalz: 0.0545 g Silber.

$\text{AgC}_3\text{H}_5\text{O}_2$  (181.9). Ber. Ag 59.63. Gef. Ag 59.5.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für die Überlassung von Apparaten unseren besten Dank aus.