Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Malonsäure und Malonsäureäther;

von *L. Claisen* und *L. Crismer*.

Wie der Eine von uns*) schon vor längerer Zeit mittheilte, wirkt Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure leicht auf Malonsäureäther ein, indem sich unter Wasseraustritt *Benzalmalonsäureäther* :

bildet. Inzwischen haben wir diesen Aether etwas eingehender untersucht und aus ihm durch Verseifung die freie *Benzalmalonsäure* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{COOH})_2$ (Zimmt- α -carbonsäure) dargestellt. Diese Säure, der erste Vertreter solcher Dicarbonsäuren, welche zwei Carboxylgruppen an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom enthalten, ist relativ beständig; sie zeigt keine sonderliche Neigung, in Kohlensäure und Zimmtsäure zu zerfallen und bildet daher gleich der Dicarbondicarbonsäure**) eine Ausnahme von dem Conrad'schen Satze, dafs mit dem Eintritt negativer Radicale in die Malonsäure die Tendenz zur Abspaltung von Kohlensäure erheblich zunimmt. Weit ausgesprochener ist ihre Neigung, sich unter Aufnahme von Wasser und Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung in ihre Componenten (Benzaldehyd und Malonsäure) zurück zu spalten.

Eine isomere Zimmt- β -carbonsäure („Phenylfumarsäure“) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ wollen V. v. Richter und F. Barisch***)

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 348.

) Diese Annalen **214, 80.

***) Journ. f. prakt. Chem. [2] **20**, 173. Rügheimer hält die Phenylfumarsäure nach ihren Eigenschaften für identisch mit Phenylbernsteinsäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 431).

mittels der Cyankaliumreaction aus der bei 131° schmelzenden Bromzimmtsäure erhalten haben. Ihrer Beschreibung gemäß ist diese Säure von der unserigen verschieden; sie schmilzt bei 161° (34° niedriger als die Benzalmalonsäure) und zwar ohne Zersetzung, während letztere sich beim Schmelzen vollständig in CO₂ und Zimmtsäure spaltet. Da nun die Benzalmalonsäure, als carboxylierte Zimmtsäure betrachtet, die Carboxylgruppe zweifellos in der α-Stellung enthält, so wäre damit für die „Phenylfumarsäure“, und mithin auch für die erwähnte Bromzimmtsäure die β-Stellung des Carboxyls resp. des Halogens bestimmt nachgewiesen. Ganz im Gegensatz hierzu machen es neuere Versuche von Plöchl*) höchst wahrscheinlich, daß der bei 131° schmelzenden Bromzimmtsäure die Formel C₆H₅.CH=CBr-COOH zukommt, wonach dann die Säure von v. Richter und Barisch selbstredend mit der unserigen identisch sein müßte. Bei so widersprechenden Angaben dürfte eine nochmalige Untersuchung der Phenylfumarsäure wohl erwünscht und um so mehr von Interesse sein, als durch einen Vergleich der beiden Dicarbonsäuren die Frage nach der Constitution der isomeren Bromzimmtsäuren leicht und sicher zu entscheiden wäre.

Einige der Benzalmalonsäure nahestehende Verbindungen wurden inzwischen von Conrad**) dargestellt. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumchormalonsäureäther bildet sich, wie jener nachwies, Benzylchormalonsäureäther C₆H₅.CH₂.CCl(COOC₂H₅)₂, welcher beim Verseifen theils in Zimmtsäure, theils in Benzyltartronsäure,

übergeht. Die letztere Säure zerfällt beim Erhitzen nicht in

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1945.

) Diese Annalen **209, 243.

Wasser und Benzalmalonsäure, sondern in CO_2 und Benzylglycolsäure.

Benzalmalonsäureäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2$.

Dieser Aether bildet sich leicht sowohl bei der Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Malonsäureäther*), wie auch bei längerem Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160°. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen 90 bis 100 pC. des angewandten Aethylmalonats.

*) Malonsäureäther lässt sich sehr bequem direct aus cyanessigsaurem Kalium nach einem ähnlichen Verfahren bereiten, wie es Otto und Beckurts zur Umwandlung organischer Cyanide in die entsprechenden Säureäther anwandten. Je 250 g Chloressigsäure löst man, wie Conrad angiebt, in 500 g Wasser, neutralisirt durch Zufügen von 187 g Kaliumcarbonat und erwärmt nach Zusatz von 175 g Cyankalium auf dem Sandbad bis zum Eintritt der unter lebhaftem Aufkochen sich vollziehenden Reaction. Alsdann dampft man möglichst rasch auf dem Sandbad ein, bis ein in die zähflüssige bräunliche Salmasse eintauchendes Thermometer beim Umrühren etwa 135° zeigt. Auch während des Erkalten muß das Product gut umgerührt werden, da es sonst zu einer steinartigen, kaum pulverisirbaren Masse zusammenbackt. Das aus KCl und cyanessigsaurem Kalium bestehende Product wird zerkleinert, in einem mit Rückflutskühler verbundenen Kolben mit zwei Drittel seines Gewichtes Alkohol zusammengbracht und unter Erwärmen auf dem Wasserbad mit Salzsäure gesättigt was meist $1\frac{1}{4}$ bis 2 Tage in Anspruch nimmt; zum Einleiten der Salzsäure muß man sich eines weiten Trichterrohrs bedienen, da sich enge Röhren durch das auskrystallisirende Salz regelmäßig verstopfen. Nach dem Erkalten gießt man das Ganze in Eiswasser, fügt zur leichteren Abscheidung des Aethylmalonats noch Aether hinzu, trocknet die abgehobene Schicht über Chlorcalcium und rectificirt. Nach diesem gemeinschaftlich mit Herrn Venable ausgearbeiteten Verfahren konnten aus 1500 g Chloressigsäure in dreitägiger Operation, wobei allerdings das Einleiten der Salzsäure Tag und Nacht fortgesetzt wurde, gegen 1400 g Aethylmalonat erhalten werden.

Im ersteren Falle sättigt man das auf 0° abgekühlte Gemisch mit trockener Salzsäure und läßt es in gut verschlossenen Flaschen sechs bis acht Tage stehen. Die Gewichtszunahme bei der Sättigung beträgt ungefähr 18 pC.; mit der Zeit wird die Mischung dickflüssiger und färbt sich gelblich, scheidet aber keine wässerige Schicht ab, da der entstandene Aether mit rauchender Salzsäure in jedem Verhältniß mischbar ist; erst wenn man zur Entfernung der gelösten Salzsäure unter vermindertem Druck und gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbad einen langsamen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit saugt, trübt sie sich und sondert auf ihrer Oberfläche eine ziemlich beträchtliche Schicht von wässriger Salzsäure ab. Nachdem diese abgedunstet, unterwirft man den Aether aus dem Oelbad und unter vermindertem Druck einer einmaligen Rectification; zunächst entweicht viel Salzsäure, wahrscheinlich einem beim Erhitzen sich spaltenden Additionsproduct entstammend; dann geht (unter 100°) eine kleine Menge unveränderten Productes, darauf nach raschem Steigen des Thermometers der Aether selbst fast ohne Hinterlassung eines Rückstandes innerhalb weniger Grade über.

Im anderen Falle erhitzt man ein den entsprechenden Moleculargewichten proportionales Gemisch von Benzaldehyd, Aethylmalonat und Essigsäureanhydrid in geschlossenen Röhren acht bis zehn Stunden auf 150 bis 160°, entfernt alsdann die niedriger (bis 180°) siedenden Producte durch Abdestilliren bei gewöhnlichem Druck und reinigt den rückständigen Aether durch Rectificiren im Vacuum.

	1.	0,278 g	gaben	0,6909	CO ₂	und	0,1593	H ₂ O;
	2.	0,255 g	"	0,6321	"	und	0,1453	"
	3.	0,2519 g	"	0,6227	"	und	0,1489	"
	4.	0,3242 g	"	0,8045	"	und	0,1896	"
	Berechnet für			Gefunden				
		<u>C₁₄ H₁₈ O₄</u>						
C	168	67,74		67,78	67,60	67,42	67,67	
H	16	6,45		6,37	6,33	6,57	6,49.	

Der Aether ist ein farb- und fast geruchloses, stark lichtbrechendes, glycerindickes Liquidum, dessen spec. Gewicht bei 15° 1,1105 beträgt. Im luftverdünnten Raum ist er ganz ohne Zersetzung destillirbar und siedet unter einem Druck von 13 bis 14 mm bei 196 bis 200°, unter einem solchen von 30 mm bei 215 bis 217°; kleine Mengen lassen sich bei raschem Erhitzen auch unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt destilliren, der Siedepunkt liegt alsdann bei 308 bis 312°. Der Aether ist mischbar mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sowie mit englischer Schwefelsäure und rauchender Salzsäure; in Wasser ist er unlöslich und wird dadurch nicht oder doch nur äußerst langsam zersetzt.

Auf eine Lösung des Aethers in Chloroform wirkt *Brom* nur sehr träge ein; die Mischung entfärbt sich erst nach mehrtägigem Stehen und hinterläßt nach dem Verdunsten ein syrupdickes Dibromid. Trockener *Jodwasserstoff* wird, wahrscheinlich unter Bildung eines Additionsproductes, sehr begierig und unter lebhafter Erwärmung absorbirt; auch hier besteht das Reactionsproduct aus einem dickflüssigen, selbst nach monatelangem Aufbewahren nicht krystallisirenden Oel.

Während Conrad *) durch Zersetzung des Aethers mit (offenbar sehr concentrirtem) alkoholischem Kali nur Zimmtsäure erhielt, gelang es uns leicht, durch Erwärmen mit *Barytwasser* den Aether in der gewünschten Weise zu verseifen. Der Aether wurde (in Portionen von 10 g) mit Wasser (150 g) und Barythydrat (18 g) einige Stunden am Rückfluskühler gekocht; nach einiger Zeit löste er sich auf; es schied sich ein krystallinisches Baryumsalz ab und zugleich trat

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 620.

deutlich der Geruch nach *Benzaldehyd* hervor. Auf Zufügen von Salzsäure zu dem erkalteten Gemisch fiel in beträchtlicher Menge eine feste weisse Säure aus, welche sich leicht mit Aether ausschütteln liess und nach dem Verdunsten des Aethers in krystallinischer Form zurückblieb.

Die Krystallmasse wurde erst mit Benzol und dann mit Chloroform ausgekocht, worin sich nur ein kleiner Theil löste; die Benzollösung hinterliess beim Verdampfen eine Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt (132°) sowie durch ihr charakteristisches Baryumsalz als *Zimmtsäure* zu erkennen gab. Das in Benzol und Chloroform unlösliche Hauptproduct wurde in der eben ausreichenden Menge heissen (nicht siedenden) Wassers gelöst; beim Erkalten und längeren Stehen schied sich eine reichliche Krystallisation hübscher kurzer Prismen ab, welche sich bei der Analyse als reine *Benzalmalonsäure* erwiesen:

0,125 g gaben 0,2858 CO_2 und 0,0471 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	Gefunden
C	62,50	62,36
H	4,17	4,18

Da der bei der Verseifung beobachtete Bittermandelölgeruch noch auf andere nebenher verlaufende Zersetzungen schliessen liess, so wurde die wässerig-salzsäure Lösung, nachdem ihr durch Schütteln mit Aether die Benzalmalonsäure entzogen worden war, auf dem Wasserbad eingedampft und die trockene Masse mehrmals mit siedendem Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine in Tafeln und kurzen Prismen krystallisirende Säure, welche bei 132° schmolz und sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure und Verbreitung des Geruches nach Essigsäure zersetzte. Die Elementaranalyse ihres Silber-salzes (die Silberbestimmung verpuffte) liess keinen Zweifel, dass *Malonsäure* vorlag:

0,3575 g des Silbersalzes gaben 0,1416 CO_2 und 0,0236 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	11,32	11,13
H	0,63	0,73.

Bei der Verseifung des Aethers mit Barytwasser finden also gleichzeitig folgende Vorgänge statt: Die Hauptmenge geht in benzalmalonsaures Salz über; ein kleiner Theil spaltet sich in CO_2 und Zimmtsäure; ein dritter gleichfalls nicht beträchtlicher Antheil wird in Bittermandelöl und Malonsäure zurückverwandelt.

Viel bequemer wie aus dem Aether läßt sich die Säure direct aus Benzaldehyd und Malonsäure nach folgendem Verfahren gewinnen. Gleiche Gewichtstheile beider Substanzen werden mit dem halben Gewicht Eisessig zusammengebracht und das Ganze während acht bis zehn Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine reichliche Krystallisation von Benzalmalonsäure*) ab, welche von der Mutterlauge abgesaugt, mit Chloroform ausgewaschen und durch einmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt wird. Aus 150 g Malonsäure konnten so in einem Tage 120 g Benzalmalonsäure gewonnen werden, deren Reinheit, wie die folgende Analyse zeigt, nichts zu wünschen übrig liefs:

0,3782 g gaben 0,8636 CO_2 und 0,1436 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	62,50	62,27
H	4,17	4,22.

Aus der abgesaugten Eisessiglösung kann, trotzdem sie

*) Der Umstand, daß Benzaldehyd und Malonsäure auch bei Ausschluss wasserentziehender Mittel auf einander einwirken, macht es einigermaßen wahrscheinlich, daß sich beide zunächst ohne Wasseraustritt zu einer Hydroxybenzylmalonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$, verbinden; dieses wenig beständige Zwischenproduct zerfällt in der Wärme gleich weiter in Wasser und Benzalmalonsäure.

noch viel Benzaldehyd und Malonsäure enthält, durch weiteres Erhitzen keine Krystallisation der Säure mehr gewonnen werden. Es ist dies leicht erklärlich, da, wie wir im Folgenden zeigen werden, die Säure durch Wasser schon bei 100° wieder in ihre Componenten zerlegt wird; die Umsetzung kann demnach nie eine vollständige sein, vielmehr wird sich nach einer gewissen Zeitdauer des Erhitzens ein Gleichgewichtszustand herstellen, in welchem durch das während der Reaction entstandene Wasser ebensoviel Molecule der Säure zerlegt, wie andererseits neugebildet werden. Versuche, an Stelle des Eisessigs als wasserbindendes Mittel Essigsäureanhydrid anzuwenden, ergaben kein günstiges Resultat, da alsdann ein beträchtlicher Theil der Säure in CO₂ und Zimmtsäure zersetzt wurde.

Die Benzalmalonsäure krystallisirt aus der heißen wässrigen Lösung in farblosen, glasglänzenden, dicken und meist ziemlich kurzen Prismen. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heißem sehr leicht löslich; desgleichen löst sie sich leicht in Alkohol, Essigäther und Aceton, etwas schwerer in Aether und Eisessig; in Benzol, Chloroform und Ligroin ist sie in der Kälte und in der Wärme so gut wie unlöslich.

Sie schmilzt unter Zersetzung und starkem Aufschäumen bei 195 bis 196°. Um die hierbei stattfindenden Spaltungen kennen zu lernen, wurde eine größere Menge der Säure im Oelbad längere Zeit auf 200 bis 210° erhitzt, wobei sich reichlich Kohlensäure entwickelte; der Rückstand zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser den Schmelzpunkt (133°) und alle sonstigen Charaktere der *Zimmtsäure*. Die Säure zerfällt also in der Hitze analog den alkylirten Malonsäuren in folgender Weise *):

*) Ganz ebenso verhalten sich die aus Fettaldehyden und Malonsäure entstehenden Säuren $\text{R} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{COOH})_2$; die von v. Richter

Verhalten der Säure gegen Wasser. Durch siedendes Wasser wird die Säure leicht zersetzt. Als 11 g derselben mit 50 cbcm Wasser am Rückfluskkühler längere Zeit gekocht wurden, trat sofort der Geruch nach *Benzaldehyd* hervor, die Flüssigkeit trübte sich und schied bald grofse Oeltropfen ab. Zugleich entwickelten sich während des im Ganzen sechsstündigen Kochens 300 cbcm eines Gases, das bei näherer Prüfung als *Kohlensäure* erkannt wurde. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge neutralisirt, das Oel mit Aether ausgeschüttelt und nach Verjagen des Aethers rectificirt. Dasselbe zeigte den Siedepunkt (175 bis 180°) und alle sonstigen Eigenschaften des Benzaldehyds; die Menge desselben betrug 3,5 g, während sich für die vollständige Rückspaltung der Säure 6 g berechnen. Die wässerige Salzlösung schied auf Zufügen von Salzsäure einen weifsen Niederschlag ab, dessen Menge etwa 1 g betrug und der sich bei näherer Prüfung als *Zimmtsäure* zu erkennen gab. Aus der von der Zimmtsäure abfiltrirten und auf dem Wasserbad eingetrockneten Lösung konnten durch Auskochen mit Aether reichliche Mengen *Malonsäure* gewonnen werden.

Die Säure zerfällt also bei andauerndem Kochen mit Wasser vollständig und zwar zum kleineren Theil in CO₂ und Zimmtsäure, der Hauptmenge nach in Benzaldehyd und Malonsäure *) :

für die Maleinsäure vorgeschlagene Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})_2$ kann danach wohl als definitiv widerlegt gelten. (Vgl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 176.)

- *) Es wäre von Interesse, festzustellen, ob die ähnlich constituirte Dicarbonditetracarbonsäure :

durch Kochen mit Wasser in Malonsäure und Mesoxalsäure (resp. deren Spaltungsproducte) zersetzt wird.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich in diesem Fall die „dichtere“ Kohlenstoffbindung durch einfache Wasseraddition löst, kann nicht befremden, da, wie der Eine von uns nachwies, zahlreiche andere Condensationsproducte (Mesityloxyd, Phoron, Benzalbrenztraubensäure, Benzalacetophenon) sich ganz ebenso verhalten.

Die *benzalmalonsauren Salze* sind durchweg gut krystallinisch und gegen siedendes Wasser weit beständiger wie die freie Säure. Als wir eine (12 procentige) Lösung des Natriumsalzes einen Tag lang zum Sieden erhitzen, schied sich nachher auf Salzsäurezusatz ziemlich alle angewandte Benzalmalonsäure unverändert wieder ab; Benzaldehyd konnte nur durch den Geruch, Zimmtsäure und Malonsäure gar nicht nachgewiesen werden.

Das *Silbersalz* ist ein weißer, gegen siedendes Wasser ziemlich beständiger und darin kaum löslicher Niederschlag.

0,3408 g des Silbersalzes gaben 0,3711 CO_2 , 0,047 H_2O und 0,181 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Ag}_4\text{O}_4$	Gefunden
C	29,56	29,70
H	1,48	1,53
Ag	53,20	53,11.

Das *Calciumsalz* scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zu der Lösung des Natriumsalzes nach einiger Zeit in hübschen sechsseitigen Täfelchen ab. Das *Baryumsalz* ist in Wasser viel leichter löslich und krystallisirt daher nur beim Vermischen sehr concentrirter Lösungen theilweise aus.

Eine (12 procentige) Lösung des Natriumsalzes giebt mit *Kupfer-*, *Kobalt-*, *Nickel-*, *Ferro-* und *Aluminiumsulfat* sowie mit *Magnesium-* und *Quecksilberchlorid* keine Niederschläge; mit *Eisenchlorid* eine orangegelbe, auch in siedendem Wasser unlösliche Fällung; mit *Bleiacetat* einen weißen, anfangs amorphen, nach einiger Zeit körnig-krystallinisch werdenden Niederschlag; mit *Mercuronitrat* eine weiße, auch in der

Siedhitze schwerlösliche Fällung; *Zinksulfat* läßt die Lösung anfänglich klar; nach einigem Stehen scheidet sich ein Zinksalz in farblosen Blättchen ab; durch *Cadmiumsulfat* wird selbst aus sehr verdünnten Lösungen nach einiger Zeit ein recht charakteristischer Niederschlag von farblosen glitzernden Blättchen (rhombischen Tafelchen) abgeschieden, der in heissem Wasser nur wenig löslich ist; *Mangansulfat* giebt erst nach längerer Zeit eine Krystallisation hellgelber dicker Prismen.

Die mit *Kaliumpermanganat* versetzte Lösung des Natriumsalzes entfärbt sich schon nach kurzem Stehen in der Kälte unter Abscheidung von Mangansuperoxyd.

Reduction der Benzalmalonsäure. — Einige Gramm der Säuren wurden mit 150 ccm Wasser übergossen und allmählich, unter zeitweiligem Neutralisiren, mit dem Mehrfachen der berechneten Menge 2procentigen Natriumamalgams zusammengebracht. Nach dreitägiger Einwirkung wurde mit Schwefelsäure übersäuert, mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende krystallinische Masse aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Aus der erkaltenden Lösung schieden sich weisse Prismen ab, welche bei 117° schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Kohlensäureentwicklung zersetzen. Diese Eigenschaften wie auch die Analyse lassen keinen Zweifel, daß *Benzylmalonsäure**) vorlag, deren Bildung nach folgender Gleichung :

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$$
 leicht verständlich ist.

0,1955 g gaben 0,4422 CO_2 und 0,0924 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gefunden
C	61,86	61,69
H	5,15	5,25.

*) Conrad, diese Annalen **204**, 175.

Einwirkung von Brom auf Benzalmalonsäure. Brom wirkt auf die mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff überschichtete Säure nicht ein, sehr leicht hingegen auf eine wässrige Lösung ihres Natriumsalzes. 11,8 g dieses Salzes wurden in 200 cbcm Wasser gelöst und dieser Lösung allmählich und ohne Abkühlung 8 g (2 Atome) Brom zugefügt. Die Flüssigkeit entfärbte sich sehr rasch, entwickelte Kohlensäure und ließ einen an Bromstyrol erinnernden Geruch wahrnehmen. Gegen Ende der Reaction schied sich ein weißer Niederschlag ab, welcher sich wieder auflöste, als die inzwischen sauer gewordene Flüssigkeit mit Natronlauge wieder neutralisirt wurde. Die Lösung wurde noch zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, darauf mit Salzsäure versetzt und der ausfallende Niederschlag aus heißem Wasser umkrystallisirt. Selbst in der Siedhitze sehr schwer löslich, schied er sich beim Erkalten sofort in weißen Nadelchen ab, welche bei 131 bis 132° schmolzen, sich als stark bromhaltig erwiesen und bei der Analyse folgende, mit der Zusammensetzung der *Monobromzimmtsäure* übereinstimmende Zahlen ergaben :

0,2918 g gaben 0,509 CO₂ und 0,086 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	47,58	47,57
H	3,09	3,27.

Den Eigenschaften nach liegt α -Bromzimmtsäure vor, welche, wie Plöchl neuerdings gezeigt hat, das Bromatom in der α -Stellung enthält. Demnach könnte man den Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken :

Thatsächlich aber verläuft die Umsetzung wohl in complicirter Weise, denn die Bromzimmtsäure ist nicht das einzige, und wie uns scheint nicht einmal das Hauptproduct der Reaction; neben ihr bildet sich in erheblicher Menge eine andere, in Wasser viel leichter lösliche Säure, über deren Natur erst die weitere Untersuchung Aufschluß geben muß.

Verseifung des Benzalmalonsäureäthers mit alkoholischem Kali. — Wesentlich anders als gegen Barytwasser verhält sich der Aether gegen alkoholisches Kali. Als wir denselben mit der berechneten Menge alkoholischer Normalkalilösung — einer Lösung von 56 g Kali in einem Liter absoluten Alkohols — zusammenbrachten und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließen, schied sich im Verlauf einiger Tage ein Kalisalz in kurzen, meist halbkugelig vereinigten Prismen ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, gut mit Alkohol ausgewaschen und im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet *).

Ein Theil dieses Kalisalzes wurde in Wasser gelöst und durch Zufügen von Silbernitrat in das Silbersalz verwandelt. Zahlreiche Analysen dieses Salzes, zu denen immer Präparate von verschiedenen Darstellungen verwandt wurden, zeigten, daß nicht benzalmalonsaures Silber, sondern ein Salz von der Formel $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$ (= benzalmalonsaures Silber + 1 Mol. Alkohol) vorlag :

1. 0,3066 g des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0,8537 CO_2 und 0,079 H_2O .
2. 0,3439 g gaben 0,163 Ag.
3. 0,2298 g " 0,1098 "
4. 0,2493 g " 0,1184 "
5. 0,3125 g " 0,1497 "
6. 0,1514 g " 0,0729 "

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$	Gefunden				
C	31,86	31,46	—	—	—	—
H	2,65	2,87	—	—	—	—
Ag	47,79	47,40	47,78	47,49	47,90	48,15.

*) Dieses exsiccatorrockene Kaliumsalz zeigte nach mehrwöchentlichem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure, sowie nach mehrstündigem Erhitzen auf 80 bis 90° eine Gewichtsabnahme von ungefähr 13 pC.; dem bei 80 bis 90° getrockneten Salz scheint nach einigen Analysen die Formel $C_{12}H_{12}O_5K_2$ (= benzalmalonsaures Kalium + 1 Mol. Alkohol) zuzukommen.

Ein anderer Theil des Kaliumsalzes wurde in sehr verdünnter wässriger Lösung mit Chlorbaryum versetzt. Während die Alkalisalze der Benzal-malonsäure damit keine Fällung geben, schied sich hier nach kurzem Stehen ein reichlicher Niederschlag von farblosen kurzen, auch in heissem Wasser sehr schwer löslichen Nadelchen ab. Das abfiltrirte und mit Wasser ausgewaschene Baryumsalz löste sich in verdünnter Salzsäure klar auf, ohne Abscheidung einer festen Säure. Als wir darauf diese salzsaure Lösung mit Aether ausschüttelten, hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers eine farblose dickölige Säure, welche nach einiger Zeit zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte.

Bisher ist es uns nicht gelungen, diese Säure in reinem Zustand zu erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt dem der Benzal-malonsäure ziemlich nahe; die gut abgepressten Krystalle erweichen zwischen 110 und 120°, scheinen dann wieder fester zu werden und schmelzen schliesslich unter Aufschäumen bei 190°. Taucht man aber die Probe direct in das auf 130 bis 140° erhitze Bad, so schmilzt sie sofort, während sich oben im Rohr kleine Tröpfchen (von Alkohol?) ansetzen; alsdann erstarrt sie wieder, um bei 190 bis 192° zum zweitenmal zu schmelzen. Im Allgemeinen ist die Säure sehr unbeständig; mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser genügt, um sie grösstentheils in Benzal-malonsäure überzuführen; vollständig erfolgt diese Umwandlung bei längerem Erhitzen der trockenen Säure auf 110 bis 120°. Eine bei dieser Temperatur getrocknete und nachher noch aus siedendem Wasser umkrystallisirte Probe erwies sich bei der Analyse als reine Benzal-malonsäure :

0,2844 g gaben 0,6523 CO₂ und 0,1117 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	62,50	52,55
H	4,17	4,36.

Diese Unbeständigkeit der freien Säure macht es sehr wahrscheinlich, daß den obigen Salzen die Formel :

zukommt, daß sie also als Salze einer *Aethoxybenzylmalonsäure* aufzufassen sind. Die Benzyltartronsäure :

ist, wie Conrad gezeigt hat, sehr beständig und spaltet selbst bei 180° kein Wasser, sondern nur CO₂ ab. Die Phenylmilchsäure hingegen (C₆H₅ · CH(OH) · CH₂ · COOH), wie überhaupt die β-substituirten Hydrozimmtsäuren C₆H₅ · CHX · CH₂ · COOH zeigen alle die ausgesprochene Tendenz, sich unter Abspaltung von H₂O, HCl, HBr u. s. w. in Zimmtsäure umzuwandeln. Danach darf man wohl annehmen, daß auch die obigen Additionsproducte die Aethoxylgruppe in der β-Stellung enthalten. Ein ähnlicher Fall der Anlagerung von Alkohol an eine Kohlenstoffdoppelbindung ist übrigens schon bekannt; Cyanallyl verbindet sich mit Alkohol zu einem Additionsproduct, welches nach Pinner's*) Untersuchungen als Aethoxybutyronitril :

anzusprechen ist.

Schließlich schien es uns noch von Interesse, auch das Verhalten des Aethylmalonsäureäthers gegen Benzaldehyd näher zu untersuchen. Die Bildung eines dem Benzalmalonsäureäther analogen Productes war hier a priori ausgeschlossen, entweder mußten sich zwei Molecule des Aethers mit einem Molecul Benzaldehyd zu einem diäthylirten Benzaldimalonsäureäther :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2053.

verbinden; oder ein Molecul des Aethers mußte sich mit einem Molecul Benzaldehyd ohne Wasseraustritt — wie bei der Bildung des Aldols — zu einem äthylirten Hydroxybenzylmalonsäureäther :

vereinigen. Wider Erwarten zeigte sich, daß die beiden Körper — wenigstens bei Gegenwart von Salzsäure — überhaupt nicht aufeinander einwirken. Als wir das Gemisch in früher beschriebener Weise mit Salzsäure sättigten und nach achttägigem Stehen destillirten, ging Alles zwischen 180 und 200° über; höhersiedende Producte waren auch nicht in Spuren entstanden. Mit Versuchen über die Einwirkung von Benzaldehyd auf die freie Aethylmalonsäure sind wir zur Zeit noch beschäftigt und werden Näheres darüber gelegentlich mittheilen *).

*) Aus einer von Herrn Culp begonnenen Arbeit mag hier schon erwähnt werden, daß *Furfurol* sich dem Benzaldehyd ganz analog verhält und sich mit Malonsäure und deren Aether sehr leicht zu *Furfuralmalonsäure* und *Furfuralmalonsäureäther* verbindet. Den Aether erhält man in fast quantitativer Ausbeute beim Erhitzen des betreffenden Gemisches mit Essigsäureanhydrid, die freie Säure am bequemsten durch mehrstündiges Digeriren eines Gemenges von malonsaurem Kalium, Furfurol und Eisessig auf dem Wasserbad. Ueber diese Verbindungen, sowie über die aus der Furfuralmalonsäure durch Reduction entstehende *Furfurylmalonsäure* wird Herr Culp selbst später ausführlicher berichten.