Einwirkung von Natriummalonester auf Aethoxybernsteinsäureester und Aethoxybenzylmalonester¹⁾;

von *Hermann Staudinger*.

Um zu entscheiden, ob bei der Anlagerung von Natriummalonester additionelle Zwischenproducte mit Natriumalkoholat von Bedeutung sind, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer das Verhalten des Malonesters gegen Fumarsäureester und die ihm entsprechende Verbindung mit Alkohol, den Aethoxybernsteinsäureester²⁾, dann gegen Benzalmalonester und Aethoxybenzylmalonester³⁾ untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass sich die Aethoxyverbindungen mit Natriummalonester umsetzen, bezw. dass der angelagerte Alkohol durch den Malonester verdrängt wird. Es zeigen aber die Alkoholadditionsproducte dem Malonester gegenüber eine weit geringere Reactionsfähigkeit wie die ungesättigten Substanzen mit der Kohlenstoffdoppelbindung. In Benzollösung tritt in der Kälte fast keine Umsetzung mit den Alkoholverbindungen ein, während eine vollständige Anlagerung des Malonesters an die ungesättigten Substanzen stattfindet. In alkoholischer Lösung ist bei Anwendung von einem At. Natrium ein Unterschied insofern zu bemerken, als bei den ungesättigten Substanzen die Reaction unter starker Erwärmung rasch vor sich geht, während die Aethoxyverbindungen mit dem Malonester ohne Wärmeentwicklung langsam reagiren. Mit $\frac{1}{10}$ At. Natrium lagert der ungesättigte Körper Malonester noch vollständig an, die Aethoxyverbindung setzt sich dagegen nur in geringer Menge um.

Durch diese Versuche ist festgestellt, dass die Aethoxyverbindungen, die vermeintlichen Zwischenproducte, schwerer mit Malonester reagiren, als die ungesättigten Substanzen selbst

¹⁾ Aus der Dissertation des Verfassers, Halle a. S. 1903; Referat im Chem. Centralbl. 1903, II, 943.

²⁾ Purdie, Chem. Centralbl. 1881, 403; 1885, 870.

³⁾ Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1876 (1893).

und hiermit ist die Ansicht, dass primäre Alkoholadditionsproducte die Reaction mit Malonester bedingten, als unzutreffend erwiesen.

Die Umsetzung des Natriummalonesters mit den Aethoxyverbindungen könnte in verschiedener Weise vor sich gehen, entweder I.

oder II.

Da nach Versuchen von O. Rolle aus *Aethylglycolsäureester* und *Natriummalonester*,

kein Aethenyltricarbonsäureester bzw. nach der Verseifung und Kohlendioxidabspaltung keine Bernsteinsäure entsteht, und da der Aethylglycolsäureester demnach nicht wie Chloressigester reagirt⁴⁾, so darf man die Reaction am Aethoxybernsteinsäureester wohl als eine molekulare Verdrängung des Alkohols durch den Natriummalonester auffassen (II).

I. Anlagerung des Malonsäureäthylesters an Fumarsäureäthylester. Umsetzung des Aethoxybernsteinsäureäthylesters mit Malonsäureäthylester.

Versuche in alkoholischer Lösung.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Zu einer Lösung von Natrium (1 oder $\frac{1}{10}$ Atgew.) in absolutem Alkohol wurde etwas mehr als ein Molgew. Malonester und dann Fumarester oder Aethoxybernsteinester⁵⁾ (ein Molgew.)

⁴⁾ Auch Acetal reagirt nicht mit Natriummalonester wie Acetaldehyd.

⁵⁾ Der Aethoxybernsteinester wurde nach den Angaben von Purdie aus Fumarester dargestellt. Ausbeute 80–83 pC. der Theorie;

gegeben. Dieses Gemisch wurde 1 $\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann nach Zugabe der hinreichenden Menge Eisessig und Wasser der Alkohol abdestillirt. Die Ester wurden ausgeäthert und nach dem Trocknen des Aethers mit K₂CO₃ der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Die Reactionen können folgendermassen verlaufen:

und

Darnach kommen beim Fractioniren folgende Ester in Betracht:

Malonester. Siedep. 88—89° bei 12—13 mm Druck. Er wurde identificirt: a) durch die Kleemann'sche Reaction⁶⁾. Eine Probe wurde verseift und die Säure mit essigsauerm Natrium und Essigsäureanhydrid als Malonsäure nachgewiesen. Dann b) durch Anlagerung an Mesityloxyd⁷⁾. Dieses verbindet sich in alkoholischer Lösung glatt mit Natriummalonester. Nach Verseifung und Kohlensäureabspaltung liefert das Product Dimethylhydroresorcin. Dieses wurde abfiltrirt und gewogen; Schmelzp. 148°. Der in den Mutterlaugen befindliche lösliche Rest von Dimethylhydroresorcin wurde durch Formaldehyd als Methylenbisdimethylhydroresorcin (Schmelzp. 189°) gefällt.

Fumarest. Siedep. 110—112° bei 14—16 mm Druck. Um nachzuweisen, ob die niedrig siedenden Fractionen Fumarest enthalten, wurde der Ester durch Kochen mit Kalilauge verseift. Nach dem Ansäuern fällt bei Gegenwart von Fumar-

Siedep. 125—130° bei 17—18 mm Druck. Chem. Centralblatt 1881, 403; 1885, 870.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2030 (1886).

⁷⁾ Vorländer, diese Annalen **294**, 314 (1897).

ester Fumarsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der auch in viel Wasser schwer löslich ist.

Aethoxybernsteinsäureester. Siedep. 126° bei 14—15 mm Druck. Ausser dem Siedepunkt giebt es keine einfachen Reactionen zum Nachweis dieses Esters. Beim Verseifen liefert er leicht lösliche Aethoxybernsteinsäure (Unterschied von Fumarester).

Propantetracarbonsäureäthylester. Die Bildung dieses Esters ist durch den höheren Siedepunkt kenntlich: $200\text{--}220^{\circ}$ bei 25 mm Druck (nach Auwers)⁸⁾, $202\text{--}203^{\circ}$ bei 16 mm Druck (nach Michael)⁹⁾. Ich fand den Siedepunkt etwas niedriger:

194° bei 14—15 mm Druck	} Badtemperatur 240—250°.
192° bei 13 mm Druck	

Zur weiteren Charakterisirung wurde der Ester verseift und in Tricarballylsäure übergeführt. Umständlich ist die Verseifung durch Kochen mit Kalilauge nach Michael. Die Tricarballylsäure muss dann durch Bleiacetat als Bleisalz ausgefällt werden. Weit einfacher ist die Verseifung nach der Vorschrift von Auwers durch Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure. Sie findet unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung statt. Nach dem Verdampfen der Salzsäure wird aus dem Rückstande durch Behandeln mit Aether Tricarballylsäure vom Schmelzp. 150° bis 155° gewonnen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether erhöht sich der Schmelzpunkt auf $156\text{--}158^{\circ}$. Charakteristisch für die Säure ist die Schwerlöslichkeit in Aether und die Bildung des Bleisalzes beim Versetzen der neutralen wässrigen Lösung mit essigsauerm Blei.

Fumarester + Malonester + 1 Natrium.

17,2 g Fumarester, 17,0 g Malonester (statt 16 g), 2,3 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol.

Beim Vermischen des Fumaresters mit der Natriummalonesterlösung fand starke Erwärmung statt. Die Fractionirung

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 307 und 2889.

⁹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **45**, 56.

ergab 19,5 g Gesamttöl. In dem Kolben blieb ein schwarzer, kaliumhaltiger Rückstand. Es hatte sich also durch Verseifung beim Kochen mit Natriumalkoholat auch saurer Ester gebildet, der beim Trocknen mit K_2CO_3 als Kaliumsalz in den Aether übergegangen war. Die 19,5 g Oel zerfielen, bei 13 mm Druck destillirt, in folgende Fractionen:

100—180° Vorlauf aus Malonester und aus durch Zersetzung der Kaliumsalze entstandenen Estern	6,56 g
180—190° Vorlauf des Tetracarbonesters	3,45 g
190—194° Tetracarbonester	8,58 g
	<hr/> 18,59 g

Um die Menge des durch Verseifung gebildeten sauren Esters zu bestimmen, wurde der Versuch in derselben Weise wiederholt. Die ätherische Lösung wurde aber vor dem Trocknen mit Sodalösung geschüttelt.

Durch Ansäuern und Ausäthern der Sodalösung wurden dann 10,45 g saurer Ester gewonnen. Beim Destilliren im Vacuum erleidet er Zersetzung, denn der zwischen 164—172° bei 16 mm Druck übergehende Ester (5,08 g) ist nicht mehr in Sodalösung löslich.

Die ätherische Esterlösung ergab 19,30 g rohen Tetracarbonester, der bei 16 mm Druck der Fractionirung unterworfen wurde.

160—190° Vorlauf	1,05 g
190—195° Tetracarbonester	16,41 g
	<hr/> 17,46 g

Im Kölbchen blieb wenig schwarzer Rückstand. Die durch Verseifung des Tetracarbonesters erhaltene Tricarbalylsäure ergab beim Titiren folgendes Resultat:

0,2200 g brauchten 20,0 ccm $Ba(OH)_2$, Factor 0,1857.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_8O_6$	
59	59

Malonester + Fumarester + $\frac{1}{10}$ Natrium.

17,2 g Fumarester, 17,0 g Malonester, 0,23 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol.

Beim Zusammengiessen der Ester färbte sich die Flüssigkeit gelb und erwärmte sich stark.

Die Fractionirung bei 14 mm ergab:

100—184° Vorlauf: Malonester enthaltend	4,40 g
184—194° Tetracarbonester	<u>26,79 g</u>
	31,19 g

Der Tetracarbonester wurde noch zweimal fractionirt und ein Theil vom Siedepunkt 194° bei 15 mm Druck zur Analyse verwendet.

0,1718 g Ester gaben 0,3380 CO₂ und 0,1122 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₂₄ O ₈	
C	54,18	53,66
H	7,29	7,31

Aethoxybernsteinsäureester + Malonester + 1 Natrium.

21,8 g Aethoxybernsteinester + 17,0 g Malonester + 2,3 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol.

Beim Zusammengiessen färbte sich das Gemisch gelb, erwärmte sich aber nicht.

Der Ester wurde bei 16 mm fractionirt:

160—180° Vorlauf	3,90 g
180—199° Tetracarbonester	<u>19,78 g</u>
	23,68 g

Die Hauptfraction 2 wurde noch zweimal fractionirt und dann der bei 190—192° bei 13 mm Druck siedende Theil analysirt.

0,1494 g gaben 0,2972 CO₂ und 0,1026 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₂₄ O ₈	
C	54,18	54,25
H	7,29	7,67

Die aus dem Ester durch Verseifen hergestellte Tricarballysäure (Schmelzp. 155—156°) wurde titirt.

0,1290 g brauchten zur Neutralisation 11,9 ccm Ba(OH)₂, Factor 0,1857.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₈ O ₆	
	59	58

Aethoxybernsteinsäureester + Malonester + $\frac{1}{10}$ Natrium.

21,8 g Aethoxybernsteinsäureester, 17,0 g Malonester, 0,23 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol.

Beim Zusammengiessen erwärmte sich die Flüssigkeit nicht, färbte sich aber schwach gelb. Der Ester wurde bei 13 mm Druck fractionirt:

92—105° Malonester	14,40 g
105—115° Zwischenlauf: Mischung von Malonester und Aethoxybernsteinester	1,86 g
115—135° hauptsächlich bei 125° Aethoxybernsteinester	15,48 g
135—187° Vorlauf des Tetracarbonesters	0,90 g
187—190° Tetracarbonester	2,07 g
	<hr/> 34,71 g

Derselbe Versuch wurde wiederholt; das Gemisch aber 15 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Die Fractionirung bei 15 mm Druck ergab:

93—108° Malonester	13,45 g
108—118° Zwischenlauf: Mischung von Malonester und Aethoxybernsteinester	3,58 g
118—140° Aethoxybernsteinester	13,28 g
140—188° Vorlauf des Tetracarbonesters	0,30 g
188—195° Tetracarbonester	3,50 g
	<hr/> 34,11 g

Durch diesen Versuch sollte festgestellt werden, ob bei längerer Einwirkung weitere Umsetzung des Malonesters mit dem Aethoxybernsteinester erfolgt. Da nämlich die Anlagerung des Malonesters an Fumarester mit $\frac{1}{10}$ Natrium eine fast vollständige ist, so muss man annehmen, dass das primäre Natriummalonesterproduct mit weiterem Malonester sofort in Tetracarbonester und Natriummalonester zerfällt.

Ebenso sollte man annehmen, dass die Umsetzung des Aethoxybernsteinesters mit Malonester auch bei Gegenwart von $\frac{1}{10}$ Natrium vollständig werde. Da die Umsetzung schwerer verläuft, so könnte eine längere Einwirkung nöthig sein. Der Versuch ergibt aber, dass die Menge des Tetracarbonesters nach einer zehn Mal längeren Einwirkung kaum grösser geworden ist. Die Wirkung des Natriums hört also bei einem bestimmten Gleichgewichtsverhältniss auf. Daraus folgt, dass der Natriummalonester hier nicht vollständig regenerirt wird, sondern dass ein Theil Natrium in dem Endproducte gebunden bleibt. Die sich zwar immer bildende geringe Menge von Natriummalonester genügt hier nicht zur weitergehenden Umsetzung. Bei der Anlagerung von Malonester an Fumarester dagegen reicht sie aus, um eine fast vollständige Anlagerung herbeizuführen.

Propantetracarbonester + Natriumalkoholat.

Vorländer¹⁰⁾ hat gezeigt, dass das Natriumäthylat auch eine Abspaltung des Malonesters von der Kohlenstoffdoppelbindung bewirken kann. Deshalb wurde untersucht, ob sich Tetracarbonester durch Natriumalkoholatlösung in Fumarester und Malonester spalten lässt. Der Fumarester würde dann mit Alkohol Aethoxybernsteinester bilden, so dass ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Tetracarbonester, Aethoxybernsteinester und Malonester eintreten könnte.

10,6 g Tetracarbonester wurden mit 0,77 g Natrium in 40 g Alkohol zwei Stunden gekocht. Beim Zusammengiessen färbte sich die Masse gelbroth. Nach Zusatz von Säure und Abdestilliren des Alkohols wurde ausgeäthert und zur Entfernung von Estersäuren die Lösung mit Sodalösung behandelt. Bei der Fractionirung wurden 9,0 g unveränderter Ester vom Siedep. 182—210° bei 25 mm Druck wiedergewonnen. Es ist also keine wesentliche Spaltung eingetreten.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3185 (1900); F. Köthner, Dissert. Halle 1902.

Aethoxybernsteinsäureester + Natriumalkoholat.

Da ebenso eine Spaltung des Aethoxybernsteinsäureesters in Fumarester und Alkohol beim Kochen mit Natriumäthylat hätte eintreten können, so wurden 14,6 g Aethoxybernsteinester mit einer Natriumalkoholatlösung aus 1,5 g Natrium und 40 g absolutem Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Nach dem Entfernen des Alkohols wurde die angesäuerte Flüssigkeit ausgeäthert und der Aether mit Sodalösung behandelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers fractionirte ich den Ester im Vacuum. Aus der Sodalösung wurde durch Ansäuern und Ausäthern eine grosse Menge einer öligen Säure gewonnen. Es konnte weder in der Säure noch in dem Ester Fumarsäure nachgewiesen werden. Dagegen scheint eine Condensation mehrerer Moleküle Aethoxybernsteinsäureesters eingetreten zu sein, denn sowohl die Säure wie der Ester geben starke Eisenchloridreaction.

Der Ester bestand zum grössten Theile aus noch unverändertem Aethoxybernsteinester.

Versuche in Benzollösung.

Es wurde zu etwas mehr als der berechneten Menge Malonester in Benzollösung Natrium (ein oder $\frac{1}{10}$ Atgew.) in Drahtform zugegeben und der Kolben durch ein Natronkalkrohr geschlossen. Nach einem Tage wurde zu dem entstandenen Natriummalonester die berechnete Menge Fumarester oder Aethoxybernsteinester zugefügt und das Gemisch einen Tag stehen lassen. Zur Aufarbeitung versetzte ich mit Salzsäure und Wasser und schüttelte die mit Aether verdünnte abgehobene Benzolschicht mit Sodalösung. Durch Ansäuern und Ausäthern der Sodalösung wurde die durch Verseifung entstandene Säure gewonnen und gewogen. Die Benzollösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und das gelöste Oel nach dem Abdestilliren des Benzols im Vacuum fractionirt. Die einzelnen Fractionen prüfte ich auf die in Betracht kommenden Ester in derselben Art wie bei den Versuchen in alkoholischer Lösung.

Fumarester + Malonester + 1 Natrium.

17,0 g Malonester + 17,2 g Fumarester + 2,3 g Natrium
in 80 g Benzol.

Der Brei von Natriummalonester löste sich beim Zugeben des Fumaresters unter starker Erwärmung in kurzer Zeit fast völlig auf. Nach einem Tage war alles in Lösung gegangen.

Aus der Sodalösung wurde 1,65 g ölige Säure (Estersäure) erhalten.

Der Ester wurde bei 15—16 mm Druck fractionirt:

90—120° Malonester, keinen Fumarester enthaltend	0,80 g
120—182°	—
182—190° Vorlauf des Tetracarbonesters	2,66 g
190—195° Tetracarbonester	24,42 g
	<hr/> 27,88 g

Im Kolben schwarzer Rückstand.

Fumarester + Malonester + $\frac{1}{10}$ Natrium.

17,0 g Malonester + 17,2 g Fumarester + 0,23 g Natrium
in 50 g Benzol.

Die Flüssigkeit erwärmte sich nicht. Bei der Aufarbeitung erhielt ich 1,45 g in Sodalösung lösliche feste Säure. Sie erwies sich als Mischung von Fumarestersäure (Schmelzpunkt circa 80°) und Fumarsäure (bei 200° sublimierend).

Der Ester bestand aus:

85—105° bei 15 mm Druck Malonester und Fumarester	17,20 g
105—113° bei 15 mm Druck hauptsächlich Fumarester	3,18 g
113—180°	—
180—190° bei 15 mm Druck Vorlauf des Tetracarbonesters	0,16 g
190—196° bei 15 mm Druck Tetracarbonester	5,72 g
	<hr/> 26,26 g

Im Kölbchen blieb wenig schwarzer Rückstand.

Aethoxybernsteinester + Malonester + 1 Natrium.

17,0 g Malonester, 21,8 g Aethoxybernsteinester, 2,3 g Natrium in 80 g Benzol.

Beim Zugeben des Aethoxybernsteinesters fand keine Erwärmung statt und nach einem Tage war eine bemerkbare Auf-

lösung des Natriummalonesters nicht eingetreten. Die Aufarbeitung ergab 0,35 g Estersäure. Die Fractionirung des Esters bei 15—16 mm Druck ergab:

78—103° Malonester	11,46 g
103—115° Zwischenlauf: Mischung von Aethoxybernsteinester und Malonester	9,82 g
115—133° Aethoxybernsteinester	11,16 g
133—188° Zwischenlauf	0,90 g
188—193° Tetracarbonsäureester	1,38 g
	<hr/> 34,72 g

Da bei diesem Versuche zum deutlichen Unterschied von Fumarester in der Kälte fast keine Reaction eingetreten war, so wiederholte ich den Versuch mit denselben Mengen, liess aber zwei Tage stehen; da dann immer noch keine bemerkbare Reaction eingetreten war, kochte ich zwei Stunden am Rückflusskühler, wobei eine rothbraune Lösung entstand. Die Aufarbeitung derselben ergab 1,4 g in Sodalösung gelöste ölige Säure. Der Ester wurde bei 20 mm Druck fractionirt:

120—180° wenige Tropfen	
180—190° Vorlauf des Tetracarbonesters	2,20 g
190—200° Tetracarbonester hauptsächlich bei 198—200°	28,10 g
	<hr/> 30,30 g

Aethoxybernsteinester + Malonester + $\frac{1}{10}$ Natrium.

21,8 g Aethoxybernsteinester + 17,0 g Malonester + 0,23 g Natrium in 50 g Benzol.

Die Masse erwärmte sich nicht, nach eintägigem Stehen war keine Auflösung bemerkbar. Erhalten wurden 0,5 g ölige Säure.

85—105° bei 15 mm Druck Malonester	14,15 g
105—113° bei 15 mm Druck Malonester und Aethoxybernsteinester	11,76 g
113—135° bei 15 mm Druck Aethoxybernsteinester	6,72 g
135—180° bei 15 mm Druck Vorlauf des Tetracarbonesters	0,68 g
180—190° bei 15 mm Druck Tetracarbonester	1,10 g
	<hr/> 34,41 g

II. Anlagerung von Malonsäureäthylester an Benzalmalonsäureäthylester. Umsetzung von Aethoxybenzylmalonsäureäthylester mit Malonsäureäthylester.

Versuche in alkoholischer Lösung.

Benzalmalonester wurde nach der Vorschrift von Claisen und Crismer¹¹⁾ dargestellt. Den Siedepunkt fand ich bei 185—186° bei 17—18 mm Druck^{11a)}. Aus diesem Ester wurde in der von Liebermann¹²⁾ angegebenen Weise Natriumäthoxybenzylmalonester gewonnen. Das durch Waschen mit Aether gereinigte Natriumsalz giebt mit Wasser versetzt Aethoxybenzylmalonester, der mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wurde mit K_2CO_3 getrocknet und der Ester nach Abdestilliren des Aethers durch Stehenlassen im Vacuum vom Aether befreit. Ihn weiter zu reinigen war nicht möglich, denn bei seiner Destillation im Vacuum zerfällt er vollständig in Benzalmalonester und Alkohol¹³⁾.

12,0 g Aethoxybenzylmalonester wurden im Vacuum destillirt:

160—185° bei 21 mm Druck Vorlauf von Benzalmalonester	1,72 g
185—188° bei 21 mm Druck reiner Benzalmalonester	7,70 g
	<hr/> 9,42 g

Der Ester der Fraction 2 wurde nach nochmaligem Destilliren analysirt:

¹¹⁾ Diese Annalen **218**, 132.

^{11a)} Als Nebenproduct wurde bei der Darstellung Benzalmalonester-säure erhalten, die dem Reaktionsgemisch durch Sodalösung entzogen wurde. Die Säure erstarrt erst nach längerem Stehen und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin unscharf bei 85°. Beim Destilliren im Vacuum bildet sie Zimmtsäureester. Versuche, Benzaldehyd und Malonester mit Natriumäthylat zu condensiren, gaben sowohl in alkoholischer wie in Benzollösung schlechte Ausbeuten an Benzalmalonester, da in Folge des Wasseraustritts die condensirende Wirkung des Natriumäthylats aufgehoben wurde und Verseifung eintrat.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1876.

¹³⁾ Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 291.

0,2246 g gaben 0,5528 CO₂ und 0,1338 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₆ O ₄	Gefunden
C	67,73	67,12
H	6,49	6,66

Beim Verseifen mit Kalilauge liefert der Aethoxyester Benzalmonsäure. Liebermann¹³⁾ hat durch vorsichtiges Verseifen mit Barytwasser die Aethoxybenzylmalonsäure dargestellt. Beim Erhitzen auf ihren Schmelzp. 120° geht sie unter Alkoholabspaltung in die Benzalmonsäure über.

Bei den Versuchen wurde die berechnete Menge von Benzalmonester bzw. Aethoxybenzylmalonester in eine alkoholische Lösung von Natriummalonester eingetragen. Der Natriummalonester wurde aus Natrium (ein Atgew. oder $\frac{1}{10}$ Atgew.) und etwas mehr als der berechneten Menge Malonester (8,5 g statt 8 g) dargestellt. Das Gemisch liess ich zur Reaction einen Tag stehen. Es können dabei folgende Reactionen eintreten:

Die Producte konnten hier nicht durch Vacuumdestillation getrennt werden; denn wie der Aethoxybenzylmalonester, so zerfällt auch der Phenylpropanetetracarbonester beim Destilliren im Vacuum.

18,2 g Ester bei 17 mm Druck fractionirt gaben:

100—140°	6,70 g
140—180°	4,22 g
180—220°	6,04 g
	<hr/> 16,96 g

Durch Verseifen wurde aus allen drei Fractionen Phenylglutarsäure erhalten. Die Fraction 1 lieferte aber hauptsächlich Malonsäure; Fraction 3 hauptsächlich Benzalmonsäure, die

durch Ueberführen in Zimmtsäure identificirt wurde. Der Tetracarbonester zerfällt also beim Destilliren zum grossen Theil in Benzalmalonester und Malonester.

Das Gemisch der Ester wurde deshalb mit dem Vierfachen der berechneten Menge concentrirter Kalilauge durch zehntägiges Stehen in wässrig-alkoholischer Lösung verseift. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Abstumpfen der grössten Menge des Alkalis wurde die noch schwach alkalische Flüssigkeit ausgeäthert und der so ausgezogene harzige Theil gewogen. Darauf säuerte ich bis zur Tropäolinreaction an und ätherte zu wiederholten Malen (fünf Mal) aus. Die erhaltene Säuremenge wurde, nachdem der Aether im Vacuum entfernt war, gewogen. Diese Tetracarbonsäure

eignet sich als ölige Säure nicht zur Bestimmung. Beim Erhitzen auf 100—130° geht sie unter Kohlendioxydverlust in Phenylglutarsäure über.

Da die durch Verseifen von Benzalmalonester wie von Aethoxybenzylmalonester entstandene Benzalmalonsäure von Phenylglutarsäure wegen ziemlich ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse schwer zu trennen ist, so wurde das Gemisch der Säuren auf 200° im Oelbade erhitzt. Die Benzalmalonsäure zersetzt sich bei ihrem Schmelzp. 196° in Zimmtsäure. Das so erhaltene Gemisch musste auf Phenylglutarsäure und Zimmtsäure geprüft werden. Aus der Menge der beiden Säuren lässt sich der Verlauf der Reaction ungefähr erkennen. Das Auftreten von Phenylglutarsäure beweist den Erfolg der Reaction. Zimmtsäure dagegen entspricht dem unveränderten Ausgangsmaterial.

Untersucht musste noch werden, ob die Phenylglutarsäure beim Erhitzen auf 200° nicht in Anhydrid verwandelt wird wie die Glutarsäure, die bei 220—280° in Anhydrid übergeht. Die Versuche ergaben, dass Phenylglutarsäure sehr beständig ist. Erhitzen der Säure auf 200—220° kann sogar zu ihrer Reini-

gung dienen. Ihr Schmelzpunkt wurde darnach bei 139° bis 139,5° gefunden¹⁴⁾).

Zur Untersuchung des Reaktionsgemisches auf die beiden Säuren, Phenylglutarsäure und Zimmtsäure, wurde die gelbbraun gefärbte, geschmolzene Masse in heissem Benzol gelöst. Beim Stehen fällt die in kalter Benzollösung schwer lösliche Phenylglutarsäure aus, während die leichter lösliche Zimmtsäure in Lösung bleibt, falls sie nicht in zu grosser Menge vorhanden ist. Die Phenylglutarsäure wurde abgesaugt und durch Waschen mit Benzol gereinigt. Aus dem Filtrat wurde nach Abdunsten des Benzols durch Kochen des schmierigen Rückstandes mit Wasser Zimmtsäure gewonnen. Etwa noch anwesende geringe Mengen von Phenylglutarsäure fallen beim Erkalten der wässrigen Lösung nicht aus, da die Säure in kaltem Wasser viel leichter löslich ist als Zimmtsäure.

Auffallend ist bei allen Versuchen die geringe Ausbeute. Die Menge der Säure vor der Kohlensäureabspaltung müsste abzüglich des Harzes eine fast theoretische sein, beträgt aber nur 70—80 pC. Der Verlust entsteht dadurch, dass sich die Tetracarbonsäure schwer ausäthern lässt.

Benzalmalonester + Malonester + 1 Natrium.

12,4 g Benzalmalonester, 8,5 g Malonester, 1,15 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol.

Beim Zugiessen des Benzalmalonesters erwärmte sich die Flüssigkeit. Nach einem Tage wurde mit 90 g 50procentiger Kalilauge durch zehntägiges Stehenlassen verseift.

6,2 g Säure nach der CO₂-Abspaltung; hieraus wurden 4,3 g Phenylglutarsäure gewonnen. Schmelzp. 139°. Der nach Abdunsten der Benzollösung verbleibende harzige Rückstand enthielt nur sehr wenig Zimmtsäure.

¹⁴⁾ Schmelzpunkt des Anhydrids 105° nach Vorländer und Hermann, diese Annalen **320**, 83 und 85.

Benzalmalonester + Malonester + $\frac{1}{10}$ Natrium.

12,4 g Benzalmalonester, 8,5 g Malonester, 0,115 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol.

Beim Zusammengiessen erwärmte sich die Masse schwach. Verseift wurde durch 90 g 50procentige Kalilauge.

6,0 g Säure nach der CO_2 -Abspaltung; daraus wurden 4,5 g Phenylglutarsäure gewonnen. Schmelzp. 139° .

0,1390 g Säure brauchten 36,5 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Factor 0,03717.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$	
Aeqgew.	104	102,5

Aus der abgedunsteten Benzollösung konnte 0,1 g sehr unreine Zimmtsäure durch Auskochen mit Wasser gewonnen werden.

Aethoxybenzylmalonester + Malonester + 1 Natrium.

14,7 g Aethoxybenzylmalonester, 8,5 g Malonester, 1,15 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol.

Beim Zugeben des Aethoxybenzylmalonesters zu der Natriummalonesterlösung schied sich erst Natriumäthoxybenzylmalonester aus, der aber sofort wieder gelöst wurde. Die Flüssigkeit erwärmte sich nicht. Verseift wurde durch 90 g 50procentige Kalilauge.

7,0 g Säure nach der CO_2 -Abspaltung; daraus wurden 3,6 g Phenylglutarsäure gewonnen. Schmelzp. 139° .

0,0946 g brauchten 24,05 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Factor 0,03717.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$	
Aeqgew.	104	106

In dem harzigen Rückstande, der beim Abdunsten des Benzols entstand, konnte nur spurweise Zimmtsäure nachgewiesen werden.

Aethoxybenzylmalonester + Malonester + $\frac{1}{10}$ Natrium.

14,7 g Aethoxybenzylmalonester, 8,5 g Malonester, 0,115 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol.

Es trat eine Abscheidung von Natriumsalz, aber keine Erwärmung ein. Verseift wurde durch 90 g 50procentiger Kalilauge.

Es wurden 2,3 g Phenylglutarsäure gewonnen. Schmelzpunkt 135—136°.

0,0942 g brauchten zur Neutralisation 23,6 ccm Ba(OH)₂, Factor 0,03717.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	
Aeqgew.	104	107

Der harzige Rückstand der Benzollösung ergab eine grössere Menge Zimmtsäure.

Natriumäthoxybenzylmalonester + Malonester.

15,8 g getrockneter Natriumäthoxybenzylmalonester, 8,5 g Malonester in 50 g absolutem Alkohol.

Die Frage lag nahe, ob sich der Natriumäthoxybenzylmalonester ebenso mit Malonester umsetzen würde, wie der Aethoxybenzylmalonester mit dem Natriummalonester. Die Reaction fand ohne Erwärmung statt. Im Verlaufe einiger Stunden hatte sich fast alles gelöst, die Flüssigkeit blieb etwas trübe. Nach eintägigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit 90 g 50 procentiger Kalilauge zur Verseifung hingestellt.

5,3 g Säure nach der CO₂-Abspaltung. Daraus wurden 2,8 g Phenylglutarsäure gewonnen vom Schmelzp. 138—139°.

0,0986 g brauchten zur Neutralisation 25,25 ccm Ba(OH)₂, Factor 0,03717.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	
Aeqgew.	104	105

Der schmierige Rückstand der Benzollösung enthielt sehr wenig Zimmtsäure (0,1 g vom Schmelzp. 130°).

Versuche in Benzollösung.

Natriumdraht (ein oder $\frac{1}{10}$ Atgew.) in Benzollösung wurde mit etwas mehr als der für ein Molgew. berechneten Menge Malonester versetzt und durch eintägiges Stehen in Natriummalonester verwandelt. Dazu gab ich die berechnete Menge von Benzalmalonester bezw. Aethoxybenzylmalonester und liess das Gemisch einen Tag stehen. Alsdann wurde mit Wasser

und Salzsäure geschüttelt, um die Wirkung des Natriums unschädlich zu machen und darauf erst das Benzol abdestillirt. Der Ester wurde mit 16 Mol. Kalilauge (gleich der vierfachen Menge) in wässrig-alkoholischer Lösung durch zehntägiges Stehen verseift. Die Aufarbeitung der Säuren geschah in derselben Weise wie bei den Versuchen in alkoholischer Lösung.

Benzalmalonester + Malonester + 1 Natrium.

24,8 g Benzalmalonester, 17,0 g Malonester, 2,3 g Natrium in 80 g Benzol.

Der Brei von Natriummalonester löste sich innerhalb einer Stunde fast völlig auf. Nach einem Tage wurde durch 180 g 50procentige KOH verseift.

Es wurden 7 g Phenylglutarsäure gewonnen. Schmelzpunkt 139°.

0,0814 g brauchten zur Neutralisation 21,1 ccm Ba(OH)₂, Factor 0,03717.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₃ O ₄	
Aeqgew.	104	104

Aus dem schmierigen Rückstande der Benzollösung wurden 7,0 g Zimmtsäure gewonnen. Schmelzp. 133°.

0,0898 g brauchten zur Neutralisation 16,2 ccm Ba(OH)₂, Factor 0,03717.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₈ O ₃	
Aeqgew.	148	149

Aethoxybenzylmalonester + Malonester + 1 Natrium.

14,7 g Aethoxybenzylmalonester, 8,5 g Malonester, 1,15 g Natrium in 40 g Benzollösung.

Weder beim Zugeben des Esters noch nach einem Tage konnte eine Veränderung oder ein Auflösen des Natriummalonesters bemerkt werden. Verseift wurde durch 90 g 50procentige Kalilauge.

6,5 g Säure nach der CO₂-Entwicklung.

Nach dem Lösen der Schmelze in heissem Benzol fallen beim Erkalten 1,1 g Säure aus. Die Säure entfärbte stark KMnO₄.

und war in mehr Benzol löslich, bestand also aus Zimmtsäure. Phenylglutarsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

0,0676 g Säure vom Schmelzp. 132—133° brauchten zur Neutralisation 12,3 ccm Ba(OH)₂, Factor 0,03717.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₈ O ₂	
Aqgew.	148	146

Aus der Benzollösung konnten noch 4,7 g Zimmtsäure (Schmelzp. 132—133°) erhalten werden.

Natriumäthoxybenzylmalonester + Malonester.

15,8 g Natriumäthoxybenzylmalonester + 8,5 g Malonester in 40 g Benzol.

Der Natriumäthoxybenzylmalonester wurde nicht trocken, sondern, damit er sich leichter vertheilte, frisch dargestellt und noch mit Aether befeuchtet zugegeben. Innerhalb einer halben Stunde hatte sich das Natriumsalz vollkommen in Benzol gelöst. Verseift wurde durch 90 g 50 procentige Kalilauge.

Menge der Säure nach der CO₂-Abspaltung 4,8 g.

Aus Benzol fielen 0,9 g Säure aus. Ihre Löslichkeit in Benzol und ihr Verhalten gegen Permanganat charakterisirte sie als Zimmtsäure. Phenylglutarsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

0,0682 g Zimmtsäure vom Schmelzp. 133° brauchten zur Neutralisation 12,4 ccm Ba(OH)₂, Factor 0,03717.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₈ O ₂	
Aeqgew.	148	148

Aus der abgedunsteten Benzollösung wurden noch 2,7 g Zimmtsäure gewonnen. Es war demnach kaum eine Umsetzung in Benzollösung erfolgt, obwohl anfänglich die Lösung des Natriumsalzes auf eine solche schliessen liess.