Silbersalz, $C_{17}H_{17}O_3Ag$. Man löst das Tetrahydrocornicularlacton in heissem Barytwasser, fällt den Ueberschuss in der Hitze mit Kohlensäure aus, und versetzt das erkaltete Filtrat mit Silbernitrat. Das Silbersalz fällt als weisser, amorpher Niederschlag aus, der in viel kochendem Wasser sich unter Zersetzung löst und ziemlich lichtbeständig ist.

0,3067 g, vacuumtrocken, gaben 0,6053 CO_2 , 0,1265 H_2O und 0,0878 Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3Ag$	Gefunden
C	54,11	53,83
H	4,51	4,58
Ag	28,64	28,63

10. Ueber die Condensation von Phenyl-i-crotonsäure mit Pyrocinchonsäureanhydrid;

von *Johannes Thiele*.

Körper, welche die Atomgruppierung

enthalten, sollten nach den Ausführungen der ersten Abhandlung in der Hydroxylform stabil sein ¹⁾, resp. Ketone der Form

sollten sich in obige Hydroxylform umlagern.

Derartige Körper sind bis jetzt nicht bekannt, wenn man von den Phenolen absieht, doch sollten Abkömmlinge derselben zu erhalten sein, wenn man Maleinsäureanhydrid oder dessen Homologe mit Phenyl-i-crotonsäure condensirt, z. B.

¹⁾ Abschnitt VII.

Mit Maleinsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid war wegen starker Verschmierung eine einigermaßen glatte Condensation nicht zu erreichen, dagegen condensirt sich Pyrocinchonsäureanhydrid glatt, indem je nach den Umständen die oben formulierte Säure oder deren Kohlensäureabspaltungsproduct, das *Cinnamylidendimethylcrotonlacton*,

entsteht.

Behandelt man dieses Lacton mit Kali, so enthält die Lösung eine Säure, die ihrer leichten Veränderlichkeit halber nicht isolirbar ist. Alle ihre Reactionen zeigen aber, dass in derselben eine Oxysäure

vorliegt, und nicht die isomere Ketonsäure

Sie kuppelt nämlich nicht nur ebenso leicht wie ein Phenol mit Diazoverbindungen, sondern ihre Sodalösung scheidet schon durch Kohlensäure das unveränderte Lacton wieder ab. In der Säure muss also ein Hydroxyl vorhanden sein. Diese Thatsache steht in bester Uebereinstimmung mit den in Abhandlung 1 Abschnitt VII entwickelten Anschauungen, nach denen die doppelt ungesättigten Ketone der Formel

sehr leicht in die beständigere und gesättigtere Hydroxylform

übergehen müssen, so dass die Ketonform wohl gar nicht isolirbar sein dürfte.

Das Lacton addirt beim Erwärmen Ammoniak unter Bildung eines Körpers, der wohl die Amidosäure

sein dürfte und durch Einwirkung von Säuren sehr leicht in das sehr beständige Imid

verwandelt wird.

Cinnamylidendimethylcrotonlacton,

Phenyl-7-dimethyl-2,3-heptatrienolid-1,4.

10 g Pyrocinchonsäureanhydrid²⁾ werden mit 15 g phenyl-i-crotonsaurem Natrium im Oelbade auf 150° erhitzt, dann lässt

²⁾ Zur Darstellung des Pyrocinchonsäureanhydrids benutzt man am besten das Verfahren von Rach (diese Annalen **234**, 44), welches sich aber ganz bedeutend vereinfachen lässt. Zuerst wird Blausäure an Acetbernsteinester addirt und zwar kann man unter Anwendung einer Turbine und bei Eiskühlung leicht 100 g Acetbernsteinester auf einmal verarbeiten. Das entstandene Nitril wird, wie Rach angiebt, direct mit Salzsäure verseift. Statt aber die entstandene Dicarboxylvalerolactonsäure über das Bleisalz zu isoliren und zu reinigen, was sehr zeitraubend und mit Verlusten verknüpft ist, dampft man nach beendeter Verseifung stark ein, fällt mit Alkohol und Aether den grössten Theil des Salmiaks aus, dampft zur Trockne und unterwirft die rohe zurückbleibende Dicarboxylvalerolactoncarbon-

man im Verlaufe einer halben Stunde 16 ccm Essigsäureanhydrid hinzutropfen. Unter starker Kohlensäureentwicklung entsteht allmählich eine homogene, braune Masse, die man, wenn alles Anhydrid zugegeben ist, noch eine Viertelstunde kocht. Die erkaltete Masse, aus der das Lacton sich in gelben Nadeln ausgeschieden hat, wird mit Sodalösung ausgezogen, wobei das Lacton, ohne dass Harz gebildet ist³⁾, als gelbes Pulver zurückbleibt. Durch kalten Alkohol wird dem Lacton noch etwas braune Schmiere entzogen, der Rückstand ist direct rein und hat den richtigen Schmelzp. 153°. Ausbeute 10 g.

Die Sodalösung enthält noch eine erhebliche Menge Pyrocinchonsäure, die durch Dampfdestillation der eingedampften und angesäuerten Flüssigkeit leicht zu gewinnen ist.

Das Lacton krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 153°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol oder Aether, leicht in Aceton, unlöslich in Wasser.

0,1760 g gaben 0,5124 CO₂ und 0,0981 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ O ₄	Gefunden
C	79,64	79,39
H	6,19	6,19

Concentrirte Schwefelsäure löst das Lacton mit orange-rother Farbe. In alkoholischem Kali löst es sich zu einer gelben Flüssigkeit, die sich, wie die alkalische Lösung eines Phenols, an der Luft sehr schnell dunkelbraun färbt. Fällt man die Flüssigkeit kalt mit Säure, so fällt ein gelber Niederschlag einer glatt in Soda löslichen Säure aus. Die Sodalösung

säure direct der trocknen Destillation. Das Destillat wird in Natronlauge gelöst, durch Dampf von Ammoniak und einem Oel befreit, dann angesäuert und weiter mit Dampf destillirt, wobei das Pyrocinchonsäureanhydrid direct rein übergeht. Ausbeute 31—32 pC. der Theorie, berechnet auf den angewandten Acetbernsteinester.

³⁾ Wird das Essigsäureanhydrid direct mit Pyrocinchonsäureanhydrid und phenyl-i-crotonsäurem Salz erhitzt, so ist starke Harzbildung unvermeidlich.

lässt schon beim Erwärmen das ursprüngliche Lacton wieder fallen. Ebenso fällt das Lacton unverändert mit dem Schmelzpunkt 153° so gut wie quantitativ aus, wenn man die alkalische Lösung mit Kohlensäure sättigt und gelinde erwärmt. Diese Leichtzersetzlichkeit der Salze machte es leider unmöglich, die dem Lacton zu Grunde liegende Oxysäure zu gewinnen. Ebensowenig gelang es, selbst bei 150° , das Lacton durch methylalkoholische Salzsäure in den Ester der Oxysäure umzuwandeln.

Versetzt man die alkalische Lösung des Lactons mit Diazobenzolsulfosäure oder Diazobenzol, so tritt Kuppelung mit intensiver, tiefrother Färbung ein, genau wie bei einem Phenol, doch konnte die Combination mit Diazobenzol nur als braunrother, nicht krystallisirender Firniss erhalten werden.

Cinnamylidendimethylcrotonlactoncarbonsäure,

Diese Säure, welche als das erste Condensationsproduct aus Phenyl-i-crotonsäure und Pyrocinchonsäureanhydrid anzusehen ist, entsteht neben viel des oben beschriebenen Lactons unter starker Verharzung, wenn man 6 g phenyl-i-crotonsaures Natrium mit 6 g Essigsäureanhydrid und 4 g Pyrocinchonsäureanhydrid eine halbe Stunde auf $140 - 150^{\circ}$ erhitzt. Man nimmt mit heisser Sodalösung auf und äthert mehrmals aus. Die von Aether befreite Sodalösung lässt mit Salzsäure die neue Säure als gelben Niederschlag fallen, der aus Alkohol von 70°C . in gelben, kleinen Nadeln krystallisirt, die constant bei 216° schmelzen. Ausbeute an Rohsäure etwa 1,5 g.

0,1440 g gaben 0,3755 CO_2 und 0,0674 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$	
C	71,11	71,12
H	5,18	5,20

Aus dem Filtrate von der neuen Säure ist noch erheblich Pyrocinchonsäureanhydrid durch Dampfdestillation zu gewinnen, der Aether enthält neben Harz viel Cinnamylidendimethylcrotonlacton, welches auch hier das Hauptproduct der Reaction bildet.

*Einwirkung von Ammoniak auf Cinnamyliden-
dimethylcrotonlacton.*

Erhitzt man 5 g Lacton mit 20 ccm gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak vier Stunden auf 125—130°, so sind nach dem Erkalten etwa 0,7 g eines gelben Imids von der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}NO$ ausgeschieden. Das Hauptproduct von der Zusammensetzung $C_{15}H_{17}NO_2$, entstanden durch Addition von Ammoniak an das Lacton, fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser aus, indem nur eine geringe Menge in Lösung bleibt, die entweder ausgeäthert werden kann oder durch Zusatz von Mineralsäure in das ganz unlösliche Imid verwandelt wird.

Das Additionsproduct ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in weissen Blättchen, welche meist ein Molekül Krystallwasser enthalten, das beim Trocknen leicht entweicht.

I. 0,1800 g gaben 0,4538 CO_2 und 0,1205 H_2O .

0,1731 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 22° und 721 mm Druck.

0,1963 g verloren bei 75° 0,0136 H_2O .

II. 0,1832 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 20° und 721 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}NO_2 + H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	68,96	68,75	—
H	7,27	7,43	—
N	5,36	5,45	5,44
H_2O	6,89	6,92	—

Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 113°, die entwässerte bei 142°. Leicht löslich in Aceton oder Alkohol, schwer in Aether oder kaltem Benzol, sehr schwer auch in kochendem Wasser.

Die Verbindung reagirt neutral und zeigt sehr schwachen Säurecharakter, indem sie in sehr fein vertheiltem Zustande zwar nicht von Soda, wohl aber von Aetzkalkalien gelöst wird. Mineralsäuren führen den Körper schon in der Kälte sehr schnell in das gelbe, oben erwähnte Imid über, ebenso erfolgt dieser Uebergang allmählich bei 130—135° unter Austritt von einem Molekül Wasser.

0,1792 g, entwässert, verloren bei 135° 0,0131 g.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{17}NO_2$	
H ₂ O	7,40	7,31

Daher entsteht das *Imid* $C_{15}H_{15}NO$ als Hauptproduct, wenn man das alkoholische Ammoniak bei 150° auf das Cinnamylidimethylcrotonlacton einwirken lässt.

0,1560 g gaben 0,4563 CO₂ und 0,0960 H₂O.

0,1650 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 21° und 715 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{15}NO$	
C	80,00	79,76
H	6,66	6,83
N	6,22	5,94

Der Körper ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Benzol, schwer in Eisessig und krystallisirt daraus in kleinen, gelben Nadelchen vom unscharfen Schmelzp. 248°. Von dem Lacton unterscheidet er sich dadurch, dass seine gelbe Lösung in methylalkoholischem Kali an der Luft sich nicht bräunt und dass er beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfällt.