Obgleich die geschilderten Versuchsergebnisse noch viel zu wünschen übrig lassen, glauben wir doch aus denselben schliessen zu können, dass unsere Säure eine gepaarte Glykuronsäure ist. Somit ist mit Sicherheit erwiesen, dass das Kaninchen befähigt ist, einen Theil des aufgenommenen Thymols mit der in seinem Körper gebildeten Glykuronsäure zu vereinigen und als Thymolglykuronsäure im Harne auszuschcheiden.

Okayama (Japan), den 20. Juli 1898.

440. E. Knoevenagel: Condensationen zwischen Malonester und Aldehyden unter dem Einfluss von Ammoniak und organischen Aminen.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer Arbeit über eine Darstellungsweise der Glutarsäure¹⁾ theilte ich vor mehreren Jahren mit, dass der Malonester mit Formaldehyd unter dem Einfluss geringer Mengen Diäthylamin oder Piperidin zu Methylenbismalonester condensirt wird.

Vor Kurzem klärte ich die condensirende Wirkung des Ammoniaks und der Amine bei ähnlichen Reactionen auf, die zwischen Aldehyden und Acetessigester an Stelle des Malonesters vor sich gehen¹⁾. Während beim Acetessigester aber die Möglichkeit vorlag, dass die Reaction zweierlei Verlauf nahm, indem entweder die Amine mit dem Aldehyd oder mit dem Acetessigester zuerst reagirten, brauchte beim Malonester mit einer primär stattfindenden Reaction zwischen den Aminen und Malonester unter den inne gehaltenen Versuchsbedingungen nicht gerechnet werden. Dagegen schien es wahrscheinlich, dass auch hier die Condensationsproducte zwischen Aldehyden und Aminen: die Alkylidenamine und Alkylidenbisamine die Rolle von Zwischenproducten beim Zustandekommen der Reaction übernahmen.

Diese Vermuthung wurde bisher nur von Fr. Baebenroth durch einige Versuche in der Reihe des Formaldehyds gestützt, die hier zunächst Platz finden mögen.

Methylenbismalonester.

Der Methylenbismalonester, dessen Gewinnungsweise aus Malonester und Formaldehyd mittels Diäthylamin oder Piperidin früher schon beschrieben wurde²⁾, konnte durch Umsetzung von Methylen-

¹⁾ Diese Berichte 31, 738.

²⁾ Diese Berichte 27, 2345.

bispiperidin und Methylenbisanilin mit Malonester gebildet werden, ein Beweis, dass die genannten Methylenbisamine thatsächlich ihre Methylengruppe auf den Malonester zu übertragen vermögen; auffälligerweise konnte indessen mit Methylenanilin eine solche Umsetzung bisher nicht erzielt werden.

Methylenbispiperidin und Malonester.

1 Mol.-Gew. Methylenbispiperidin¹⁾ und 2 Mol.-Gew. Malonester wurden gemischt und nach zwölfstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Entfernung des zurückgebildeten Piperidins wurde unter Zusatz von wenig Aether mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser gewaschen, und das Oel, nach dem Trocknen über Natriumsulfat, im Vacuum fractionirt. Von 210—215° unter 17 mm Druck ging eine geringe Menge einer Flüssigkeit über, welche als Methylenbismalonester dadurch charakterisirt wurde, dass sie nach der früher²⁾ gegebenen Vorschrift sich in Glutarsäure von 97° Schmelzpunkt überführen liess.

Methylenbisanilin und Malonester.

1 Mol.-Gew. Methylenbisanilin³⁾ (Schmp. 63°) wurde mit 2 Mol.-Gew. Malonester zusammengegeben und zunächst, bis zur Lösung des Methylenbisanilins, auf einem Wasserbade schwach erwärmt. Dann wurde die Mischung 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, nachher mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen und im Vacuum fractionirt. Anfangs ging bei 10 mm Druck zwischen 80—90° unveränderter Malonester über und später destillirte zwischen 190—197° der Methylenbismalonester in einer Ausbeute von ungefähr 40 pCt. der Theorie.

¹⁾ Das Methylenbispiperidin, welches von Ehrenberg (Journ. für prakt. Chem. 36, 126) aus Piperidin und Trimethylenoxyd bereitet wurde und nach ihm bei 230° siedet, wird zweckmässig dargestellt, indem man zwei Mol.-Gew. Piperidin mit einem Mol.-Gew. ungefähr 40-procentiger, wässriger Formaldehydlösung unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade condensirt. Die sich abscheidende Oelschicht wurde abgehoben, über Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destillirt. Das Methylenbispiperidin siedet unter 15 mm Druck constant bei 115° und unter gewöhnlichem Druck bei 235°. Zur Identificirung wurde die von Ehrenberg beschriebene Verbindung mit Schwefelkohlenstoff dargestellt, welche in Uebereinstimmung mit seinen Angaben bei 58° schmolz. Ausserdem wurden folgende Analysenresultate erhalten:

$C_{11}H_{22}N_2$. Ber. C 72.52, H 12.08, N 15.38.

Gef. » 72.54, » 12.26, » 15.35.

²⁾ Diese Berichte 27, 2346.

³⁾ Das Methylenbisanilin wurde nach dem von Eberhardt und Welter (diese Berichte 27, 1804) angegebenen Verfahren bereitet.

Versuche, 1 Mol.-Gew. Formaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Malonester unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. Anilin bei Zimmertemperatur zu condensiren, führten nicht zum Ziele; der Malonester wurde unverändert zurückerhalten.

Methylenanilin und Malonester.

Das nach der Patentschrift von Geigy¹⁾ bereitete Methylenanilin, welches übereinstimmend mit den dortigen Angaben als dickflüssiges Oel erhalten wurde, konnte mit Malonester nicht zum Methylenbismalonester condensirt werden.

Zur Gewinnung des Methylenbismalonesters arbeitet man zweckmässig aber nicht nach den vorstehenden Versuchen mit den vorher rein gewonnenen Methylenbisaminen, sondern wie früher angegeben wurde: indem man eine geringe Menge des freien Amins, gewöhnlich Piperidin oder Diäthylamin²⁾, auf ein Gemenge von Formaldehyd und Malonester einwirken lässt. Diese Condensationsversuche mit Malonester wurden von H. Paweck³⁾ auch auf andere fette Aldehyde ausgedehnt. Ueber die vor längerer Zeit schon erhaltenen Resultate berichte ich im Folgenden. Ebenso möchte ich im Anhang an die Beschreibung dieser Condensationen von fetten Aldehyden auch die in gewisser Weise anders verlaufenden Condensationen von aromatischen Aldehyden mit Malonester bringen.

Condensationen mit Aldehyden der Fettreihe.

Aethylidenbismalonester.

2 Mol.-Gew. (32 g) Malonester und 1 Mol.-Gew. (4.4 g) Acetaldehyd wurden mit 0.5 g Diäthylamin nach der beim Methylenbismalonester früher gegebenen Vorschrift (während man das Diäthylamin zutropft bei 0° und später bei Zimmertemperatur) condensirt. Beim Fractioniren des Condensationsproductes unter 10 mm Druck wurden zunächst 26 g zwischen 160 und 215° siedendes Oel aufgefangen. Beim nochmaligen Fractioniren gingen davon 20 g innerhalb 198—200° und 15 mm Druck (uncorr.) über.

Mit Piperidin an Stelle des Diäthylamins wurde derselbe Ester in annähernd gleicher Ausbeute erhalten.

¹⁾ D. R.-P. 75854.

²⁾ Kürzlich — als die hier mitgetheilten Versuche längst abgeschlossen waren — beobachteten C. Grünhagen und ich bei der Condensation des Citrals mit Malonester, dass das Aethylamin die Condensation auffallend besser bewirkte, als Piperidin und Diäthylamin. Ob auch bei anderen fetten Aldehyden, z. B. bei den in der vorliegenden Arbeit in Frage stehenden, das primäre Aethylamin besser wirkt, als die genannten secundären Basen, muss ich vor der Hand unentschieden lassen. Ueber die angedeuteten Versuche mit Citral wird später berichtet werden.

³⁾ H. Paweck, Dissertation, Heidelberg 1895.

Bei später mit anderen Schülern öfter wiederholter Darstellung des Aethylidenbismalonesters wurde der Siedepunkt fast stets um etwa 7° höher als oben angegeben gefunden. Nach sorgfältiger Fractionirung siedete der Ester unter 17 mm Druck constant bei $208-209^{\circ}$. Die von diesem Präparate ausgeführte Analyse bestätigte seine Reinheit.

$C_{16}H_{26}O_8$. Ber. C 55.49, H 7.51.

Gef. » 55.44, » 7.71.

Kommenos, welcher den Ester gelegentlich der Darstellung des Aethylidenmalonesters — durch Erhitzen von einem Mol.-Gew. Malonester mit 2 Mol.-Gew. Acetaldehyd und $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 100° — in geringen Mengen als Nebenproduct erhielt, giebt den Siedepunkt bei 20 mm Druck zwischen $209-212^{\circ}$ an¹⁾.

Bei Versuchen zur Darstellung des Aethylidenbismalonesters, bei denen längere Zeit mit Eis oder gar mit Kältemischung gekühlt war, entstanden neben dem Aethylidenbismalonester erhebliche Mengen des von Komnenos ebenfalls bereiteten Aethylidenmalonesters vom Sdp. $115-118^{\circ}$ unter 17 mm Druck²⁾.

β -Methylglutarsäure.

Der Aethylidenbismalonester wurde zur Verseifung mit seinem fünffachen Gewicht ungefähr 20-procentiger Salzsäure so lange unter Rückfluss gekocht, bis fast Alles in Lösung gegangen war. Von wenig ungelöst gebliebenem Harz wurde abfiltrirt, und nun sollte die Methylglutarsäure wie früher bei der Gewinnung der Glutarsäure durch Verdampfen des Wassers und Destillation der Säure im Vacuum gewonnen werden. Dabei zeigte sich aber, dass die Methylglutarsäure mit Wasserdämpfen bei höherer Temperatur stark flüchtig ist; unter einem Druck von 16 mm war bis 140° der ganze Kolbeninhalt bereits überdestillirt. Das Destillat reagirte stark sauer und war direct nicht zum Erstarren zu bringen; die Säure wurde erst fest (vom Schmp. 87°) erhalten, als das Destillat in offener Schale im Oelbade, und zwar zur Vermeidung von weiteren Verlusten bei möglichst niedriger Temperatur soweit eingeeengt war, bis eine herausgenommene Probe erstarrte. Der Umstand, dass die Methylglutarsäure mit Wasserdämpfen flüchtig ist, giebt die Erklärung ab für die früheren vergeb-

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 145.

²⁾ Danach wird man bei niedriger Temperatur mit Hilfe des Amin-Verfahrens auch die Alkylidenmalonester der Fettreihe analog den Alkylidenacetessigestern (diese Berichte 29, 172 und 31, 730) darstellen können. Wie die bisher freilich in geringer Zahl angestellten Versuche zeigen, ist hier die Reaction in diesem Sinne bei den niedrigeren Gliedern der fetten Aldehyde sehr schwer zu leiten.

lichen Versuche von H. Paweck, die Säure auf dem angegebenen Wege darzustellen.

Durch Destillation der Säure vom Schmp. 87° wurde ein Product erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff den Schmp. 47° des Anhydrids der Methylglutarsäure ($45'$) zeigte.

Isobutylicidenbismalonester.

Wie in den schon vorher beschriebenen analogen Fällen wurden 2 Mol.-Gew. (32 g) Malonester und 1 Mol.-Gew. (7.2 g) Isobutylaldehyd durch Diäthylamin oder Piperidin condensirt.

Der gebildete Isobutylicidenbismalonester (ca. 25 g) siedet nach mehrmaligem Fractioniren unter 12 mm Druck constant bei 198° .

$C_{18}H_{30}O_8$. Ber. C 57.75, H 8.02.

Gef. » 58.00, » 8.10.

β -Isopropylglutarsäure.

Die Verseifung des Isobutylicidenbismalonesters geht bedeutend schwerer von Statten, als die des Methylenbismalonesters. Sie gelang erst, als der Ester mit seiner 7—8-fachen Menge ca. 20-procentiger Salzsäure 12 Stunden unter Rückfluss gekocht wurde. Unter Kohlensäureentwicklung ging allmählich Alles bis auf wenig aufschwimmendes Oel in Lösung. Aus der klaren, wässrigen Lösung krystallisirte nach dem Einengen eine Säure von 96.5 — 97° Schmp. Sie ist in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Alkohol wenig löslich, dagegen leicht löslich in Aether, Benzol und Wasser.

Die Basicität der Säure wurde durch Titration festgestellt. 0.249 g Säure wurden in Wasser gelöst und auf 5 ccm aufgefüllt. Zu je 1 ccm dieser Lösung wurden in 3 Fällen 5.8, 5.6, 5.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge gebraucht. Im Mittel wurden danach auf 1 g Säure 0.458 g Natriumhydroxyd verbraucht, während 1 g Isopropylglutarsäure 0.45 g Natriumhydroxyd erfordern würde.

Das Silbersalz der β -Isopropylglutarsäure wird erhalten durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat. Es ist ein weisser, käsiger, in Salpetersäure leicht, in Wasser äusserst schwer löslicher Niederschlag.

$C_8H_{12}O_4Ag_3$. Ber. 56.01. Gef. 55.67.

Mit essigsaurem Blei und essigsaurem Kupfer werden aus der Ammoniumsalzlösung körnige Niederschläge gefällt. Mit essigsaurem Zink entsteht ein Niederschlag nur in concentrirten Lösungen.

β -Isopropylglutarsäurediäthylester wurde durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Isopropylglutarsäure erhalten und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 250° . Es ist ein dickflüssiges Oel von angenehmem Geruch.

Isoamylidenbismalonester.

2 Mol.-Gew. (32 g) Malonester wurden mit 1 Mol.-Gew. (8.6 g) Isoamylaldehyd wie früher durch Diäthylamin oder Piperidin condensirt.

Siedepunkt bei 25 mm Druck zwischen 210—215°, nach wiederholtem Fractioniren bei 15 mm Druck 204°. Ausbeute 26 g.

$C_{19}H_{32}O_8$. Ber. C 58.75, H 8.25.

Gef. » 58.78, » 9.05.

 β -Isobutylglutarsäure.

Der Ester wurde mit seiner 8-fachen Menge ca. 20 pCt. Salzsäure 30 Stunden unter Rückfluss gekocht und die Lösung alsdann, nach dem Entfernen von wenig aufschwimmendem Harz, eingengt. Aus der eingengten Lösung krystallisirt die Säure in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 48°.

Die Säure ist in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Wasser sehr leicht löslich, ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Das Ammoniumsalz bildet mit Kupfer-, Zink- und Blei-Acetat Niederschläge. Mit Silbernitrat entsteht das Silbersalz der β -Isobutylglutarsäure, ein weisser, käsiger, in Salpetersäure löslicher Niederschlag. Die Silberbestimmung ergab:

$C_9H_{14}O_4Ag_2$. Ber. Ag. 53.71. Gef. 53.36.

Auch die Titration gab auf eine Butylglutarsäure stimmende Werthe.

0.180 g Säure werden in Wasser gelöst und auf 3.6 ccm aufgefüllt.

1 ccm der Lösung, entsprechend 0.05 g Säure gebrauchten in zwei Versuchen 5 und 5.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge. Im Mittel gebrauchten danach 1 g Säure 0.408 g Natriumhydroxyd, während 1 g β -Isobutylglutarsäure 0.426 g Natriumhydroxyd erfordern würden.

β -Isobutylglutarsäurediäthylester wurde aus Säure und Alkohol mittels Salzsäure bereitet. Er destillirt bei gewöhnlichem Druck zwischen 262—263° und ist ein dickflüssiges Oel von angenehmem Geruch.

Oenanthylidenbismalonester.

2 Mol.-Gew. (32 g) Malonester wurden mit 1 Mol.-Gew. Oenanthol (11.4 g) durch Piperidin oder Diäthylamin wie sonst condensirt. Das Condensationsproduct siedet nach mehrmaligem Fractioniren constant unter 16 mm Druck bei 195°.

$C_{21}H_{36}O_8$. Ber. C 60.58, H 8.65.

Gef. » 60.00, » 8.60.

Die Verseifung des Esters mit 20-procentiger Salzsäure ging, wie es scheint, nicht normal vor sich. Beim Einengen der salzsauren Lösung wurde keine krystallisirende Säure erhalten. Als der Rückstand im Vacuum bei 20 mm Druck destillirt wurde, ging eine geringe Menge eines Oeles über, das bald erstarrte und bei 215° schmolz. Krystalle an der Thermometerkugel zeigten den Schmp. 236°. Sie waren in Wasser löslich, die wässrige Lösung reagirte sauer und wurde nach dem Neutralisiren mit Ammoniak durch Silbernitrat getrübt. Zur Analyse reichte die geringe Menge nicht aus. Die hohen Schmelzpunkte dürften indessen an sich schon nicht für das Vorliegen einer β -Hexylglutarsäure sprechen.

Condensation mit aromatischen Aldehyden.

Während zu Folge des Vorangehenden die Condensation fester Aldehyde mit Malonsäureester unter dem Einfluss von Aminen vorwiegend im Verhältniss von 1:2 Molekülen erfolgt, scheint die Reaction zwischen aromatischen Aldehyden und Malonester stets zwischen gleichen Molekülen vor sich zu gehen. Wenigstens konnten bisher, trotz vielfach darauf gerichteter Versuche, auch bei höheren Temperaturen, die Aldehydenbismalonester nicht erhalten werden. Dieses Resultat ist besonders bemerkenswerth gegenüber den Erfahrungen bei der Condensation von aromatischen Aldehyden mit Acetessigester, welche bei niedrigen Temperaturen zu Aldehydenacetessigestern, bei höheren Temperaturen aber zu Aldehydenbisacetessigestern führt¹⁾.

Benzylidenmalonester.

Der Benzylidenmalonester wurde früher schon aus Malonester und Benzaldehyd durch Condensation mittels Salzsäuregas bei 0°²⁾ bzw. Essigsäureanhydrid bei 150—160°³⁾ erhalten. Man erhält ihn leichter in der gleichen Ausbeute durch Condensation mittels Basen, von denen Piperidin und Ammoniak zur Anwendung gelangten.

Condensation mittels Piperidin. Ein Mol.-Gew. Malonester (100 g), welcher über etwas entwässelter Soda im Vacuum fractionirt war, wurde mit einem Mol.-Gew. frisch destillirtem Benzaldehyd (70 g anstatt 66.3 g) in einem dickwandigen Gefäss von 200 ccm Inhalt gemischt, allmählich mit ca. 2 g Piperidin bei Zimmertemperatur versetzt und in gut verkorktem Zustande zwei Tage stehen gelassen. Alsdann wurde zur Beendigung der Reaction noch etwa 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Condensationsproduct wurde unter Zusatz von Aether mit Säure und Wasser gewaschen, über entwässertem Glaubersalz getrocknet und im Vacuum

¹⁾ Diese Berichte 29, 172.

²⁾ Claisen, diese Berichte 14, 345.

³⁾ Claisen und Crismer, Ann. d. Chem. 218, 130.

destillirt. Man erhält so direct ca. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Benzalmalonester vom Sdp. 185—186° bei 11 mm Druck, welcher bei Zimmertemperatur zu Krystallen erstarrt, die einen Schmelzpunkt von 27—27.5° zeigen.

Die Ausbeute lässt sich noch um 12—15 pCt. erhöhen, wenn man den Vorlauf bei der Fractionirung nochmals mit Piperidin wie oben behandelt.

Condensation mittels Ammoniak. 100 g reiner Malonester und 66 g reiner Benzaldehyd wurden mit etwa 15 g 8.5-procentigem alkoholischem Ammoniak versetzt, zunächst 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Verarbeitung geschah wie oben. Die Ausbeute an constant siedendem Benzalmalonester betrug etwa 70 pCt. der Theorie.

Cuminyldenmalonester.

(Nach Versuchen von F. Giese.)

Condensation mittels Piperidin. Gleiche Mol.-Gew. frisch destillirtes Cuminol (10 g) und im Vacuum über etwas Soda fractionirter Malonester (11 g) werden gemischt, bei Zimmertemperatur mit 5 Tropfen Piperidin versetzt und 5 Tage in einer gut verschlossenen Flasche stehen gelassen. Während dieser Zeit werden nach und nach noch 10 Tropfen Piperidin zugegeben. Es tritt reichliche Wasserabscheidung ein. Zur Beendigung der Reaction wird das Gemisch alsdann im Wasserbade auf 70—75° erhitzt, und inzwischen werden noch zweimal je 5 Tropfen Piperidin zugesetzt.

Das Reaktionsgemisch wird unter Zusatz von Aether mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destillirt.

Bei 11.5 mm Druck und 205—208° geht ein schwach gelb gefärbtes Oel in einer Ausbeute von ca. 55 pCt. der berechneten Menge über, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

$C_{17}H_{22}O_4$. Ber. C 70.35, H 7.59.
Gef. » 70.92, 70.43, » 7.67, 7.66.

Selbst wenn man 1 Mol.-Gew. Cuminol (7.5 g) mit 2 Mol.-Gew. Malonester (16.5 g) im Oelbade bei 120° unter Zugabe von 10 Tropfen Piperidin condensirt und während 22-stündigem Erhitzen allmählich noch 30 Tropfen Piperidin nachgiebt, erhält man — neben viel Vorlauf (Malonester) — Cuminyldenmalonester vom angegebenen Siedepunkt in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. auf Cuminol berechnet. Der Aldehyd condensirt sich mit dem Malonester also auch unter diesen Verhältnissen nur zu gleichen Molekülen, im Gegensatz zu den Beobachtungen beim Acetessigester, der sich bei höherer Temperatur zu 2 Molekülen mit 1 Molekül Aldehyd vereinigt.

Condensation mittels Diäthylamin. Cuminylidmalonester erhält man auch, wenn eine Mischung von Cuminol (10 g) und Malonester (11 g) 4 Wochen bei Zimmertemperatur stehen bleibt und 45 Tropfen Diäthylamin in grösseren Zwischenräumen zu je 5 Tropfen zugesetzt werden.

p-Nitrobenzylidenmalonester.

(Nach Versuchen von H. Hoffmann.)

Gleiche Molekulargewichte Malonester und *p*-Nitrobenzaldehyd werden nach Zusatz geringer Mengen Piperidin 5–6 Stunden auf etwa 50° erhitzt und dann erkalten gelassen. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch zu einer festen Masse.

Durch Krystallisiren aus Alkohol erhält man *p*-Nitrobenzylidenmalonester in farblosen Nadeln vom Schmp. 94°. Er ist leicht löslich in heissem Alkohol, Ligroin und Benzol, schwer löslich in Aether.

$C_{14}H_{14}O_6N$. Ber. C 57.33, H 5.12, N 4.77,
Gef. » 57.21, 57.20, » 5.28, 5.24, » 4.93, 4.96.

Versuche, eine Condensation zwischen 2 Molekülen Malonester und 1 Molekül *p*-Nitrobenzaldehyd herbeizuführen, lieferten gleichfalls stets nur *p*-Nitrobenzylidenmalonester.

Condensation mittels Piperidin. Gleiche Molekulargewichte Salicylaldehyd (61 g) und Malonester (80 g) wurden gemischt und bei Zimmertemperatur 1 g Piperidin langsam eingetropft. Nach einigen Tagen ist das Gemisch zu Krystallen des Cumarincarbonsäureesters vom Schmp. 94° erstarrt. Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Condensation mittels Ammoniak. Wird das oben angegebene Gemisch von Salicylaldehyd und Malonester anstatt mit Piperidin mit ca. 15 g 8 proc. alkoholischem Ammoniak versetzt, so findet sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade Condensation zu Cumarincarbonester (Schmp. 94°) statt. Ausbeute ca. 80 pCt. der Theorie.

Cumarincarbonsäure. Wird die in obigen Fällen erhaltene Krystallmasse (Schmp. 94°), ohne abgepresst zu sein, mit einer Lösung von 64 g Natronhydrat in 250 g Wasser gut durchgerührt, so findet unter Selbsterwärmung Verseifung statt. Nach etwa 3 Stunden wurde die Masse noch ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in ein Gemisch von 160 g concentrirter Salzsäure und 320 g Wasser eingegossen. Die dadurch ausfallende Cumarincarbonsäure wird nach einiger Zeit abfiltrirt. Die rohe Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei 185–187° (rein bei 187°). Die Ausbeute beträgt 70–75 g.

Anisylidenmalonester.

(Nach Versuchen von A. Groos.)

Gleiche Molekulargewichte Anisaldehyd (10 g) und Malonester (12 g) wurden bei Zimmertemperatur allmählich mit 10 Tropfen Diäthylamin versetzt und 10 Tage sich selbst überlassen. Zur Beendigung der Reaction wurde alsdann noch 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Waschen mit Säure und Wasser wurde das Reactionsproduct im Vacuum fractionirt. Die Fraction von 200—217° bei 14 mm Druck erstarrte und schmolz bei 38—40°. Der Ester ist in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich und kann aus letzterem krystallisirt werden.

 $C_{15}H_{18}O_5$. Ber. C 64.39, H 6.43.

Gef. » 64.62, » 6.57.

Ebenso (wie es scheint aber etwas rascher) geht die Condensation unter dem Einfluss von Piperidin vor sich.

Methylsalicylidenmalonester.

(Nach Versuchen von A. Groos.)

Methylsalicylaldehyd wurde mit Malonester, analog den Versuchen beim Anisaldehyd, bei Zimmertemperatur durch Piperidin condensirt. Der gewonnene Ester siedete bei 14 mm Druck bei 193—195° war aber nicht zum Erstarren zu bringen.

 $C_{15}H_{18}O_5$. Ber. C 64.39, H 6.43.

Gef. » 64.09, » 5.53.

Piperonylidenmalonester.

(Nach Versuchen von F. Giese.)

Gleiche Molekulargewichte Piperonal (10 g) und Malonester (10.7 g) wurden mit 6 Tropfen Piperidin versetzt, auf dem Wasserbade 8 Stunden erwärmt und während dieser Zeit alle 2 Stunden noch je 5 Tropfen Piperidin nachgefügt. Die weitere Verarbeitung geschah wie sonst.

Der Piperonylidenmalonester ging bei 11 mm Druck zwischen 216—219° über und erstarrte nach einem Tage krystallinisch. Er krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 63°.

In kaltem Benzol und Eisessig ist er leicht löslich, in Aether und Alkohol in der Wärme sehr leicht löslich, in Ligroin in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme schwer löslich.

 $C_{15}H_{16}O_6$. Ber. C 61.64, H 5.48.

Gef. » 62.12, 61.59, » 5.37, 5.48.

Die Ausbeute liess bei den beschriebenen Versuchen zu wünschen übrig. Sie stieg indessen beträchtlich bei einem Versuche, welcher in der Absicht ausgeführt worden war, zum Piperonylidenbismalonester zu gelangen.

10 g Piperonal (1 Mol.-Gew.) wurden mit 21.8 g Malonester (2 Mol.-Gew.) und 10 Tropfen Piperidin auf 110—120° erhitzt und während 23-stündigem Erhitzen noch 40 Tropfen Base hinzugefügt. Auch hier entstand Piperonylidenmalonester und zwar in einer Ausbeute von ca. 65 pCt. der Theorie (auf Piperonal berechnet), während entsprechend viel Malonester unverändert blieb.

Furalmalonester.

Der Ester, welcher schon von Marckwald¹⁾ und von Liebermann²⁾ mittels Essigsäureanhydrid bzw. Essigsäure in guter Ausbeute erhalten wurde, kann auch durch Condensation mittels Basen erhalten werden. Diäthylamin erwies sich zur Condensation in diesem Falle nicht gut geeignet. Dagegen wurde der Ester mittels Piperidin leicht erhalten.

Gleiche Molekulargewichte Furfurol (10 g) und Malonester (16.7 g) wurden 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und während dieser Zeit allmählich 25 Tropfen Piperidin hinzugefügt. Der Furalmalonester ging nach öfterem Fractioniren im Vacuum unter 11 mm Druck bei 168° constant über, war aber trotz längerem Stehen nicht zum Erstarren zu bringen. Ausbeute 60 pCt. der Theorie.

Führt man den gleichen Versuch bei Zimmertemperatur aus, so ist selbst bei vierwöchentlichem Stehen die Ausbeute bedeutend geringer.

Auch in dieser Reihe konnte eine Condensation des Aldehyds mit 2 Molekülen Malonester nicht erzielt werden. Bei den hierauf gerichteten Versuchen fand stets Condensation zu gleichen Molekülen statt.

Der Erwähnung besonders werth halte ich auch die in dieser Reihe gemachte Beobachtung, dass auch Pyridin die Condensation von Furfurol mit Malonester beeinflusst:

Bei einem Versuche, bei welchem gleiche Moleküle Furfurol und Malonester zunächst 17 Stunden auf 125—130° und dann noch 9 Stunden auf 130—135° unter Hinzufügung von 2.5 g Pyridin erhitzt wurden, entstand der Furalmalonester in einer Ausbeute von ca. 20 pCt. der Theorie.

Selbst bei Abwesenheit jeglichen Condensationsmittels findet in geringer Weise Vereinigung statt:

Wurde ein Gemenge gleicher Moleküle Furfurol und Malonester unter den eben beschriebenen Bedingungen ohne Zusatz irgend einer Base erhitzt, so bildeten sich ca. 8 pCt. Furalmalonester.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1081.

²⁾ Diese Berichte 27, 289.