ander gegenüber gestellt¹⁵⁶⁾. Es ist nicht zu bezweifeln, dass die Säureverbindungen der α -ungesättigten Ketone, die gefärbten wie die ungefärbten, unter geeigneten Bedingungen auch salzartige und saure Eigenschaften zeigen werden, obgleich experimentelle Beweise dafür noch fehlen.

Einwirkung von Natriummalonester auf Natriumsalze ungesättigter Säuren¹⁾;

von *Gustav Reinicke*.

Aus den folgenden Versuchen ergibt sich, dass in einigen Fällen die *Natriumsalze* statt der Ester ungesättigter Säuren bei Malonesteradditionen und Synthesen angewendet werden können. Das *Natriumsalz der β -Benzallävulinsäure*²⁾ verbindet sich mit Natriummalonester zu einem Hydroresorcinderivat, einer zweibasischen Säure, wahrscheinlich von der Constitution

und aus dem *Natriumsalz der δ -Benzallävulinsäure*¹⁾ entsteht die isomere Verbindung von der Zusammensetzung

Die Stellung des Enols in diesen Formeln ist unsicher.

¹⁵⁶⁾ Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1477 (1903); **37**, 1654 (1904).

¹⁾ Aus der Dissertation des Verfassers, Halle a. S. 1902.

²⁾ H. Erdmann, Anleit. organ. Präparation, Seite 258 und 260.

*β -Benzallävulinsäures Natrium und Natriummalonsäure-
äthylester.*

1,15 g (zwei At.) Natrium wurden in der 20 fachen Menge absoluten Aethylalkohols gelöst und zu dieser Lösung 4,3 g ($1\frac{1}{10}$ Mol.) Malonester und 5,0 g (ein Mol.) in wenig Alkohol gelöster β -Benzallävulinsäure (Schmelzp. 125°) hinzugegeben.

Man erhitzt das Reaktionsgemisch, das in der Kälte vollkommen klar bleibt, unter Rückfluss sechs Stunden auf dem Wasserbade. Nach circa $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen trat heftiges Aufschäumen ein. Das Gemisch war zähflüssig geworden und erstarrte nach circa einer Stunde zu einem weissen Krystallbrei, der sich an den Wandungen theilweise festsetzte.

Der ausgeschiedene Körper wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Er bestand aus dem Natriumsalz des Condensationsproductes und wog 5,7 g. Aus der wässrigen Lösung des Salzes fiel mit verdünnter Salzsäure ein farbloses Oel aus, das nach einigen Stunden zu farblosen Krystallen (3,3 g) erstarrte; Schmelzp. 147 — 149° unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Mit concentrirter Schwefelsäure gab die Säure eine sehr schwach gelbe Färbung, während sich das Ausgangsproduct, die β -Benzallävulinsäure, in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe löste. Eine kleine, in wenig Weingeist gelöste Menge gab mit FeCl_3 eine tiefviolette Färbung, während die β -Benzallävulinsäure keine FeCl_3 -Reaction giebt. Die Säure ist leicht löslich in Weingeist und Eisessig, schwer löslich in Aether, Benzol und Petroläther. Das Condensationsproduct wurde zur Analyse in verschiedener Weise gereinigt bezw. umkrystallisirt:

Einen Theil des Rohproductes löste ich in Sodalösung, fällte dasselbe mit verdünnter Salzsäure wieder aus und wusch mit Wasser nach; Schmelzp. 154 — 155° . Die verdünnte alkoholische Lösung färbte sich mit FeCl_3 rothbraun und auf Zusatz von Wasser violett. Die concentrirte alkoholische Lösung färbte sich schon vor dem Wasserezusatz violett.

Analyse der Säure vom Schmelzp. 154 — 155° .

I. 0,1030 g gaben 0,2409 CO₂ und 0,0547 H₂O.II. 0,1033 g „ 0,2421 CO₂ „ 0,0550 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	64,15	63,79	63,93
H	5,66	5,90	5,95

Aequivalentgewicht.

0,3157 g verbrauchten zur Neutralisation 17,4 ccm Barytwasser vom Factor 0,1132.

Berechnet für	Gefunden
C ₁₇ H ₁₈ O ₆	
159	160

Einen anderen Theil des Rohproductes krystallisirte ich in folgender Weise um: Ich löste die Säure in wenig Weingeist, fügte die circa zehnfache Menge kochenden Wassers hinzu und kochte den Weingeist bis zur beginnenden Trübung hinweg. Erst nach circa ein bis zwei Tagen krystallisirte die Säure und zwar körnig-knollig aus. FeCl₃ rief in einer alkoholischen Lösung der Säure nur noch eine rothbraune Färbung hervor. Die violette Färbung trat auch in concentrirter Lösung nicht mehr auf, wohl aber auf Zusatz von Wasser. Die auf diese Weise umkrystallisirte Säure hatte den Schmelzpunkt bei etwa 167° unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

Analyse der Säure vom Schmelzp. 167°.

I. 0,1008 g gaben 0,2370 CO₂ und 0,0554 H₂O.II. 0,0968 g „ 0,2270 CO₂ „ 0,0527 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	64,15	64,12	63,94
H	5,66	6,11	6,05

Aequivalentgewicht.

0,3412 g verbrauchten zur Neutralisation 18,4 ccm Barytwasser vom Factor 0,1132.

Berechnet für	Gefunden
C ₁₇ H ₁₈ O ₆	
159	164

Ein dritte Portion des Rohproductes löste ich in kaltem Weingeist, fügte bis zur Trübung Wasser hinzu und beseitigte die Trübung durch kurzes, schwaches Erwärmen. Nach ein bis zwei Stunden schieden sich glänzende, rhomboëderähnliche Krystalle aus; Schmelzpunkt etwa 156° . Von 160° ab trat Aufschäumen und Gelbfärbung ein. FeCl_3 gab in einer alkoholischen Lösung der Säure eine rothbraune Färbung, die auf Zusatz von Wasser in violett überging.

Analyse der Säure vom Schmelzp. 156° .

0,1761 g gaben 0,4167 CO_2 und 0,0932 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8$	
C	64,15	64,52
H	5,66	5,90

Aequivalentgewicht.

0,3024 g verbrauchten zur Neutralisation 17,0 ccm Barytwasser vom Factor 0,1132.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8$	
	159	157

Die Säuren vom Schmelzp. 167° und 156° zeigen trotz der Schmelzpunktsdifferenz von 12° gleiche Zusammensetzung. Krystallisirt man die Säure vom Schmelzp. 156° durch kurzes Erwärmen der Lösung nochmals um, so scheiden sich nach ein bis zwei Stunden dieselben glänzenden Krystalle vom nämlichen Schmelzp. 155 — 156° aus. Art der Krystalle und Schmelzpunkt haben sich also nicht geändert. Krystallisirt man aber dieselbe Säure unter längerem Kochen der alkoholischen Lösung um, so treten erst nach ein bis zwei Tagen körnig-knollige Gebilde vom Schmelzp. 167° auf. Die Säure vom Schmelzp. 156° geht also durch Kochen in alkoholisch-wässriger Lösung in die höher schmelzende über.

Aus dem Filtrat des anfangs ausgeschiedenen Reactionproductes konnte ich noch 1,7 g rohe Säure fällen, so dass insgesamt 5,0 g des Condensationsproductes erhalten wurden.

Eine Probe des Condensationsproductes blieb mit überschüssiger verdünnter Kalilauge 14 Tage zur Verseifung stehen. Aus dem Verseifungsproduct erhielt ich nach der Kohlensäureabspaltung einen gelben, festen Körper, Schmelzp. 60—70°, der die FeCl_3 -Reaction nicht mehr zeigte und mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbbraune Färbung gab. Ein reines, für die Analyse brauchbares Product konnte nicht erhalten werden.

β -Benzallävulinsäures Natrium und Natriummalonsäuremethylester.

Ich löste 1,35 g (zwei Atome) Natrium in der 20fachen Menge entwässerten Methylalkohols und gab zu dieser Lösung 4,27 g ($1\frac{1}{10}$ Mol.) Malonsäuredimethylester und 6,0 g (ein Mol.) in wenig Methylalkohol gelöster β -Benzallävulinsäure.

Das Reaktionsgemisch wurde fünf Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Nach circa $1\frac{1}{2}$ Stunden schied sich ein weisser Körper (2,0 g) aus, der aus dem Natriumsalz des Condensationsproductes bestand. Aus der wässrigen Lösung desselben fiel mit verdünnter Salzsäure ein farbloses Oel aus, das nach 24 Stunden fest wurde. Der feste, krystallinische Körper wurde wiederholt mit Wasser ausgewaschen; Schmelzp. 167—169° unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Das so gereinigte Reactionsproduct, eine Säure, gab mit FeCl_3 in verdünnter und concentrirter alkoholischer Lösung eine rothbraune Färbung (auf Zusatz von Wasser violett). Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, schwer löslich in Wasser und wurde aus einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser umkrystallisirt: Blättchen; Schmelzp. 172—173° unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

0,1017 g gaben 0,2346 CO_2 und 0,0512 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$	
C	63,16	62,90
H	5,26	5,60

Aequivalentgewicht.

0,3032 g verbrauchten zur Neutralisation 17,6 ccm Barytwasser vom Factor 0,1132.

Berechnet für	Gefunden
$C_{16}H_{16}O_6$	
152	152

Natriumbestimmung.

0,9055 g des Natriumsalzes wurden mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und lieferten 0,3627 Na_2SO_4 .

Berechnet für	Gefunden
$C_{16}H_{14}O_6Na_2$	
Na 13,22	12,98

Nach Analogie der aus β -benzallävulinsäurem Natrium und Natriummalonsäureäthylester entstandenen Säure war hier eine homologe Säure, die nur ein CH_2 weniger enthielt, zu erwarten, was auch die Analysen bestätigen.

*δ -Benzallävulinsäures Natrium und Natriummalonsäure-
äthylester.*

2,3 g (zwei Atome) Natrium wurden in 100 ccm absoluten Aethylalkohols gelöst und dazu 8,6 g ($1\frac{1}{10}$ Mol.) Malonester und 10,0 g (ein Mol.) in wenig Alkohol gelöster δ -Benzallävulinsäure hinzugegeben.

In der Kälte schieden sich geringe Mengen des Natriumsalzes der δ -Benzallävulinsäure aus, die aber beim Erhitzen verschwanden, so dass das Reaktionsgemisch vollkommen klar war. Letzteres erhitze ich fünf Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss. Die Lösung blieb bis zum beendeten Erhitzen klar und reagierte mit Wasser neutral. Hier liess sich das Reactionsproduct nicht in Form eines Natriumsalzes abscheiden, wie bei der β -Benzallävulinsäure.

Den Alkohol des Reaktionsgemisches destillirte ich grösstentheils ab und liess den Rest abdunsten. Der Rückstand löste sich klar in Wasser auf. Mit verdünnter Salzsäure fiel aus der wässrigen Lösung die freie Säure zunächst ölig aus, er-

starrte aber nach einigen Minuten zu kleinen, weissen Krystallnadeln. Nach dem Festwerden saugte ich die gesammte Krystallmasse ab, verrieb dieselbe mit salzsäurehaltigem Wasser und wusch unter Absaugen bis zur beendeten Chlorreaction mit Wasser aus. Erhalten: 13,2 g.

Da die δ -Benzallävulinsäure in Chloroform sehr leicht löslich ist, das Condensationsproduct aber in kaltem Chloroform schwer, in viel heissem Chloroform etwas löslich ist, so war hierdurch ein Reinigungsverfahren gegeben. Ich erhitzte zu diesem Zwecke 10,5 g des Rohproductes mit 150 ccm Chloroform zum Sieden und saugte den als unlöslich zurückgebliebenen Theil sofort ab (6,8 g). In der Kälte krystallisirte aus der Chloroformlösung noch 1,0 g der Säure aus. Die Chloroform-Mutterlaugen liess ich abdunsten und erhielt als Rückstand 0,95 g unveränderte δ -Benzallävulinsäure. Eine Aequivalentgewichtsbestimmung des durch Chloroform gereinigten Condensationsproductes zeigte auffallender Weise nicht den erwarteten Werth 159, da hier analog dem Condensationsproducte der β -Benzallävulinsäure eine Säure $C_{17}H_{18}O_6$ zu erwarten war, sondern es ergab sich der Werth 168 (0,1848 g verbrauchten zur Neutralisation 19,4 ccm Barytwasser vom Factor 0,0567). Dieser Werth 168 stimmt mit dem Aequivalentgewicht einer zweibasischen Säure $C_{17}H_{20}O_7$ überein, die als $C_{17}H_{18}O_6$, verbunden mit einem Mol. Wasser, aufgefasst werden kann. Diese Vermuthung wurde auch durch die Analyse bestätigt.

Ein Theil der durch Chloroform gereinigten Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure besteht aus farblosen, flachen Nadeln; Schmelzpunkt ungefähr bei 123° . Bei 125° tritt Aufschäumen ein. Die Säure giebt mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung eine rothbraune Färbung (auf Zusatz von Wasser violett), löst sich leicht in Weingeist, ist schwer löslich in Aether, Benzol, Petroläther, kaltem Chloroform und Wasser, löslich in heissem Wasser, in viel heissem Chloroform und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung.

Die δ -Benzallävulinsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe.

Analyse der Säure vom Schmelzp. 123° .

I. 0,1060 g gaben 0,2368 CO_2 und 0,0610 H_2O .

II. 0,1030 g „ 0,2292 CO_2 „ 0,0580 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7$	Gefunden	
		I.	II.
C	60,71	60,91	60,69
H	5,95	6,39	6,26

Aequivalentgewicht.

I. 0,3098 g verbrauchten zur Neutralisation 32,4 ccm Barytwasser vom Factor 0,0567.

II. 0,2078 g verbrauchten zur Neutralisation 21,9 ccm Barytwasser vom Factor 0,0567.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7$	Gefunden	
		I.	II.
	168	169	167

Zur Feststellung des Wassergehaltes erhitzte ich 0,6684 g der Säure, die vorher im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, 15 Stunden im Trockenschranke auf 90 — 100° . Schon nach zweistündigem Erhitzen trat Sinterung der Substanz ein. Die aus der β -Benzallävulinsäure erhaltene Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$ sintert beim Erhitzen nicht.

I. 0,6684 g erlitten nach 15stündigem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0,0376 g.

II. 0,5260 g zeigten, 12 Stunden im Trockenschranke (90 — 100°) erhitzt, eine Abnahme von 0,0302 g.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	5,36	5,63	5,74

Die so erhitzte Säure schmolz bei 143° und gab mit FeCl_3 in alkoholischer Lösung eine rothbraune Färbung.

Aequivalentgewicht der Säure vom Schmelzp. 143° .

0,2076 g verbrauchten zur Neutralisation 22,8 ccm Barytwasser vom Factor 0,0567.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$	Gefunden
	159	161

Die erhitzte Säure krystallisirte aus Wasser in Nadeln und gab mit FeCl_3 in alkoholischer Lösung eine rothbraune Färbung; Schmelzp. $117\text{--}118^\circ$; übereinstimmend mit der wasserhaltigen Säure. Die auf $90\text{--}100^\circ$ erhitzte Säure hat also beim Umkrystallisiren aus Wasser wieder ein Mol. Wasser aufgenommen. Der Schmelzpunkt sinkt dabei von 143° auf $117\text{--}118^\circ$.

Benzalmalonsaures Natrium und Natriummalonsäureäthylester.

Ich löste 3,59 g (drei Atome) Natrium in der 20fachen Menge absoluten Aethylalkohols und gab hierzu 9,17 g ($1\frac{1}{10}$ Mol.) Malonester und 10,0 g (ein Mol.) in wenig Alkohol gelöster Benzalmalonsäure. Aus dem Reaktionsgemisch schied sich schon in der Kälte eine flockige, weisse Masse aus, die sich während des fünfstündigen Erhitzens auf dem Wasserbade am Rückflusskühler nicht löste. Ich verseifte das gesammte Reactionsproduct in der Hitze mit Kalilauge (Geruch nach Benzaldehyd) und fällte aus der Verseifungsflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure nach dem Abdunsten des Alkohols 4,3 g unveränderte Benzalmalonsäure. Das salzsaure Filtrat wurde auf β -Phenylglutarsäure verarbeitet, um auf diesem Wege den Beweis einer stattgefundenen Additon zu erbringen. Durch Ausäthern der salzsauren Flüssigkeit erhielt ich 2,5 g einer Säure, die unter Aufschäumen bei $187\text{--}189^\circ$ schmolz. Ich erhitzte den Körper zur Kohlensäureabspaltung auf 200° und kochte das zurückbleibende, zu einer krystallinisch-braunen Masse erstarrte Oel mit Sodalösung. Nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure und Abfiltriren der ausgeschiedenen Zimmtsäure (durch Erhitzen der Benzalmalonsäure entstanden) ätherte ich aus und erhielt 0,2 g eines krystallinischen Körpers vom Schmelzp. $58\text{--}60^\circ$. Eine Probe entfärbte fortgesetzt KMnO_4 in eiskalter, alkalischer Lösung und löste sich leicht in wenig kaltem Benzol. Der Körper besteht wahrscheinlich aus Allozimmtsäure (Schmelzp. 68°), die sich beim Erhitzen von Benzalmalonsäure über den Schmelz-

punkt in geringer Menge bildet³⁾. β -Phenylglutarsäure konnte nicht erhalten werden.

Somit dürfte auch eine Addition gar nicht oder nur in geringem Maasse stattgefunden haben.

Darstellung der Benzalmalonäthylestersäure,

Ein Gemisch von 10,0 g (ein Mol.) Malonsäureesterkalium (dargestellt nach der Vorschrift von M. Freund)⁴⁾, 6,2 g (ein Mol.) frisch destillirtem Benzaldehyd und 6,0 g frisch destillirtem Eisessig wurde zehn Stunden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einem Wasserzusatz machte ich die Lösung mit Soda alkalisch und ätherte aus. Der abgedunstete Aether hinterliess 2,9 g unveränderten Benzaldehyd. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel ein farbloses Oel aus. Dasselbe erstarrte über Nacht krystallinisch und in der Lösung bildeten sich prismatische Tafeln, die mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Wasser verrieben und ausgewaschen wurden. Das so gereinigte, lufttrockne Rohproduct (4,2 g) wurde aus Petroläther zwei Mal umkrystallisirt: Schmelzpunkt unscharf gegen 85°.

I. 0,1047 g gaben 0,2512 CO₂ und 0,0547 H₂O.

II. 0,1012 g „ 0,2423 CO₂ „ 0,0546 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	65,45	65,43	65,30
H	5,45	5,81	6,00

Aequivalentgewicht.

0,2048 g verbrauchten zur Neutralisation 16,8 ccm Barytwasser vom Factor 0,0567.

Berechnet für	Gefunden
C ₁₂ H ₁₂ O ₄	
220	215

³⁾ Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1571 (1893); **24**, 1102 (1891).

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 780 (1884).

Die Estersäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, löslich in siedendem und schwer löslich in kaltem Petroläther.

Zur weiteren Charakterisirung erhitze ich eine Probe auf 240—250°. Bei dieser Temperatur trat Kohlensäureentwicklung und Geruch nach Zimmtsäureäthylester auf. Das erhitze Product, ein braunrothes, intensiv nach Zimmet riechendes Oel, verseifte ich mit Kalilauge und schied aus der Verseifungsflüssigkeit die Zimmtsäure ab, die als solche durch ihren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeitsverhältnisse erkannt wurde.

Die Malonestersäure ähnelt hinsichtlich ihrer Condensationsfähigkeit mehr der Malonsäure als dem Ester.

Benzalmalonäthylestersäures Natrium und Natriummalonsäureäthylester.

Ich löste 1,05 g (zwei Atome) Natrium in der 20fachen Menge absoluten Aethylalkohols und gab hierzu 4,4 g ($1\frac{1}{10}$ Mol.) Malonester und 5,0 g (ein Mol.) in 10 ccm absoluten Alkohols gelöster Benzalmalonäthylestersäure.

Das Reaktionsgemisch, welches in der Kälte vollkommen klar blieb, erhitze ich sechs Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade. Zu Beginn des Erhitzens schied sich momentan ein weisser, fester Körper aus, dessen Menge nach einiger Zeit zunahm. Derselbe wurde abfiltrirt (3,3 g) und bestand aus Natriumsalzen, wahrscheinlich von Estersäure und Malonsäure. Mit verdünnter Salzsäure fiel aus der wässrigen Lösung der Salze ein Oel aus, das nach kurzer Zeit zu weissen Krystallen vom Schmelzp. 83—85° erstarrte. Bei 170° trat Aufschäumen ein. Der Körper reducirte in eiskalter, alkalischer Lösung fortgesetzt Permanganat.

Das abgedunstete Filtrat des Natriumsalzes hinterliess eine ziemlich farblose, gallertartige Masse, die zur Verseifung mit Kalilauge vier Stunden erhitzt wurde. Nach dem Abdunsten des Alkohols der Verseifungsflüssigkeit fielen mit verdünnter

Salzsäure 0,53 g Zimmtsäure aus, die ich durch Schmelzpunkt und Aequivalentgewicht identificirte.

Aequivalentgewicht.

0,2214 g verbrauchten zur Neutralisation 25,8 ccm Barytwasser vom Factor 0,0567.

Berechnet für	Gefunden
Zimmtsäure $C_9H_8O_3$	
148	151

Die Zimmtsäure ist durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung aus der Benzalmalonestersäure entstanden. Das salzsaure Filtrat verarbeitete ich, unter Umgehung der Zwischenproducte, weiter auf β -Phenylglutarsäure, denn diese beweist, dass eine Zusammenlagerung der Componenten stattgefunden hat.

Ich ätherte die salzsaure Lösung aus, liess den Aether abdunsten und erhitzte das zurückbleibende gelbe Oel (2,0 g) bis zur beendeten Kohlensäureabspaltung auf 145° . Das Gewicht des Oeles betrug nach der Kohlensäureabspaltung 1,44 g. Ich löste das erhitzte Product in wenig heissem Benzol, aus dem sich beim Erkalten rohe β -Phenylglutarsäure vom Schmelzpunkt $126\text{—}131^\circ$ abschied.

Aequivalentgewicht.

0,1044 g verbrauchten zur Neutralisation 17,3 ccm Barytwasser vom Factor 0,0567.

Berechnet für	Gefunden
β -Phenylglutarsäure $C_{11}H_{12}O_4$	
104	106

Eine aus Wasser umkrystallisirte Probe der rohen β -Phenylglutarsäure schmolz bei $134\text{—}136^\circ$ (Schmelzpunkt der β -Phenylglutarsäure 138°). Ein anderer Theil wurde in den bei 86° bis 87° schmelzenden Dimethylester übergeführt.

Benzalmalonäthylestersaures Natrium und Natriumäthylat.

Ich löste 0,23 g Natrium in 5 ccm absoluten Alkohols und gab hierzu 1,0 g der in 5 ccm absoluten Alkohols gelösten Benzalmalonestersäure. Das Gemisch erstarrte in der Kälte zu einem weissen Krystallbrei des Natriumsalzes. Ich erhitzte

dasselbe sieben Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss, liess nach beendetem Erhitzen den Alkohol abdunsten, versetzte mit Wasser, säuerte an und ätherte aus. Das Abdunstungsproduct des Aethers bestand aus roher Benzalmalonsäure; Schmelzp. 180—182°. Nach dem Ausschütteln einer ätherischen Lösung des Rohproductes mit Thierkohle stieg der Schmelzpunkt auf 193—194° (Schmelzpunkt der Benzalmalonsäure 195°).

Aequivalentgewicht.

0,1124 g verbrauchten zur Neutralisation 19,8 ccm Barytwasser vom Factor 0,0567.

Berechnet für	Gefunden
Benzalmalonsäure $C_{10}H_8O_4$	
96	100

Eine Probe lieferte beim Erhitzen auf 200° Zimmtsäure. Ein Alkoholanlagerungsproduct konnte nicht erhalten werden.

Malonsäureäthylesterkalium und Zimmtsäureäthylester.

Ich löste 1,84 g (ein Atgew.) Natrium in der 10—15fachen Menge absoluten Aethylalkohols (hier wie bei allen Versuchen mit geglühter Pottasche getrocknet und destillirt) und gab zu der abgekühlten Lösung 15,0 g ($1\frac{1}{10}$ Molgew.) Malonesterkalium.

Zu dem alkoholischen Gemisch von Malonesterkalium und Natriumäthylat gab ich dann 14,1 g (ein Mol.) zimmtsäures Aethyl und erhitzte die Reagentien sechs Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Hierbei schieden sich gelblich-weiße Krystallmassen ab, die nach beendetem Erhitzen abgesaugt, getrocknet und gewogen wurden (10,0 g). Dieselben bestanden aus malonsäurem Kalium und Natrium, welches sich durch Verseifung des Malonestersalzes mit Natriumäthylat gebildet hatte. Das Filtrat vom malonsäuren Alkali liess ich zur Verseifung mit Kalilauge drei Wochen lang bei Zimmertemperatur stehen und fällte nach dem Abdunsten des Alkohols mit verdünnter Salzsäure 7,2 g Zimmtsäure aus. (Aus dem angewandten Zimmtester berechnet sich 11,86 g Zimmtsäure.)

Für die Gewinnung der β -Phenylglutarsäure wurde das salzsaure Filtrat des Zimmtsäureniederschlags mit Aether ausgeschüttelt. Durch Abdunsten des Aethers erhielt ich ein gelbrothes Oel, welches ich bis zur beendeten Kohlensäureabspaltung auf 145° erhitze. Das hierdurch erhaltene Product kochte ich mit Sodalösung, säuerte mit verdünnter Salzsäure an und ätherte aus. Der abgedunstete Aether hinterliess ein Oel, das nach zwei Tagen zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte (2,5 g).

Da die β -Phenylglutarsäure in kaltem Benzol wenig löslich ist, so verrieb ich eine Probe des erhaltenen Productes mit wenig kaltem Benzol und oxydirte den in Benzol unlöslichen Körper zur Zerstörung der Zimmtsäure in eiskalter, alkalischer Lösung mit Permanganatlösung bis zur dauernden Rothfärbung. Hierauf reducirte ich das überschüssige Permanganat mit einigen Tropfen schwefliger Säure, filtrirte vom ausgeschiedenen Mangandioxyd ab, säuerte mit verdünnter Salzsäure an und ätherte aus. Das Abdunstungsproduct aus dem Aether zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzp. 138° der reinen β -Phenylglutarsäure. Einen anderen Theil des Rohproductes führte ich mit Methylalkohol und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in den bei $86-87^{\circ}$ schmelzenden Dimethylester der β -Phenylglutarsäure über.

Die Anwesenheit der β -Phenylglutarsäure beweist, dass eine Anlagerung des Malonestersalzes an den Zimmtester erfolgt ist. Die Hauptmenge des Zimmtsäureesters bleibt allerdings unverändert. Bei einem zweiten Versuche wurden von 9,4 g Zimmtester (= 7,91 g Zimmtsäure) 6,3 g als Zimmtsäure wiedergewonnen.

Malonsaures Natrium und Zimmtester.

Ich löste 3,92 g (drei At.) Natrium in der 10—15fachen Menge absoluten Aethylalkohols, fügte zu dieser Lösung 6,4 g ($1\frac{1}{10}$ Mol.) Malonsäure und erhitze das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade. Das sich bildende malonsaure Natrium

ging hierbei nicht in Lösung. Nach Zugabe von 10,0 g (ein Mol.) Zimmtester wurde das gesammte Reaktionsgemisch sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und darauf 17 Tage bei Zimmertemperatur zur Verseifung mit Kalilauge stehen gelassen. Aus der Verseifungsflüssigkeit fielen nach dem Abdunsten des Alkohols mit verdünnter Salzsäure 6,3 g Zimmtsäure aus. Das salzsaure Filtrat behandelte ich in derselben Weise wie beim vorigen Versuche. Auch hier erhielt ich ein gelbrothes, nach einigen Tagen fest werdendes Oel. Der feste Körper (0,8 g) löste sich in Soda, Benzol, Petroläther und entfärbte KMnO_4 in eiskalter, alkalischer Lösung; Schmelzpunkt $50\text{--}55^\circ$. β -Phenylglutarsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Ein ähnliches Product von niedrigem Schmelzpunkt erhielt ich aus Zimmtester und Natriumäthylat⁴⁾, so dass es sich hier keinesfalls um ein Einwirkungsproduct von Zimmtester auf malonsaures Natrium handelt.

Darstellung und Eigenschaften der Cinnamoylamidobenzoësäuren,

Cinnamoylanthranilsäure.

Zur Darstellung der Säure verreibt man 20 g (ein Mol.) Zimmtsäurechlorid mit 33 g (zwei Mol.) Anthranilsäure und erhitzt unter Umrühren kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die gesammte Masse wird darauf in einem geräumigen Kolben mit Wasser so oft ausgekocht, bis eine Probe des abgekühlten Filtrats keine Trübung von Zimmtsäure mehr zeigt. Der zurückbleibende, in heissem und kaltem Wasser schwer lösliche Körper besteht aus der rohen Cinnamoylanthranilsäure. Zur weiteren Reinigung erwärmt man dieses Rohproduct zunächst mit überschüssiger Sodalösung und filtrirt vom Unlöslichen ab. Aus dem alkalischen Filtrat wird dann die Cinnamoylanthranilsäure mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Säure ist leicht löslich in Weingeist, schwer löslich in Wasser und krystallisirt aus

⁴⁾ Dissert. Seite 50; H. Staudinger, Dissert. Seite 39.

einem Gemisch von Weingeist und Wasser in kugelig-strahligen Gebilden; Schmelzp. 192° .

0,1003 g gaben 0,2627 CO_2 und 0,0460 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	
C	71,91	71,44
H	4,87	5,13

Äquivalentgewicht.

0,3190 g verbrauchten zur Neutralisation 10,5 ccm Barytwasser vom Factor 0,1132.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	
	267	268

Das bei der Darstellung dieser Säure entstehende, in Soda-lösung unlösliche Product ist in Wasser schwer löslich, löslich in heissem Weingeist und Eisessig. Der Körper wird aus einem Gemisch von Eisessig und Wasser in feinen, weissen, glänzenden Nadeln erhalten; Schmelzp. $226-228^{\circ}$ unter Zersetzung. Versetzt man die wässrige Suspension des Körpers mit einigen Tropfen Kalilauge, so löst er sich in dem alkalischen Wasser in der Siedehitze auf, fällt aber beim Erkalten wieder aus. In saurer oder neutraler, wässriger Suspension ist er in der Siedehitze unlöslich. Aus 20 g Zimmtsäurechlorid und 33 g Anthranilsäure wurden 1,8 g dieses Körpers erhalten. Seine Zusammensetzung konnte noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

	Gefunden
C	64,41 64,74
H	5,21 5,20
N	7,21 —

Cinnamoyl-m-amidobenzoësäure.

Man stellt die Säure aus 20 g (ein Mol.) Zimmtsäurechlorid und 33 g (zwei Mol.) m-Amidobenzoësäure durch Verreiben und Erhitzen auf dem Wasserbade dar. Nach dem Auskochen mit Wasser bleibt die rohe Cinnamoyl-m-amidobenzoësäure zurück, die aus Weingeist umkrystallisirt wird:

rhomboëderähnliche Krystalle; Schmelzpt. 253° nach vorhergehendem Sintern. Die Säure ist schwer löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Weingeist.

0,3044 g gaben 0,8044 CO_2 und 0,1340 H_2O .

0,2652 g „ 12 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	
C	71,91	72,07
H	4,87	4,92
N	5,24	5,43

Äquivalentgewicht.

0,4084 g verbrauchten zur Neutralisation 13,5 ccm Barytwasser vom Factor 0,1132.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	
	267	267

Cinnamoyl-p-amidobenzoësäure.

Die Säure wurde aus 20 g (ein Mol.) Zimmtsäurechlorid und 33 g (zwei Mol.) p-Amidobenzoësäure durch Verreiben der Componenten und kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt. Das durch Auskochen mit Wasser erhaltene Rohproduct krystallisirte ich aus Weingeist um. Schmelzpunkt etwa 282° unter Zersetzung.

Die Cinnamoyl-p-amidobenzoësäure ist kaum löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in viel heissem Weingeist.

0,1120 g gaben 5,5 ccm feuchtes Stickgas bei $20,5^{\circ}$ und 760 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	
N	5,24	5,60

Äquivalentgewicht.

0,3128 g verbrauchten zur Neutralisation 10,5 ccm Barytwasser vom Factor 0,1132.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	
	267	263

Cinnamoylanthranilsaures Natrium und Natriummalonsäure-äthylester.

Ich löste 0,86 g (zwei Atome) Natrium in der 20 fachen Menge absoluten Aethylalkohols und fügte hierzu 3,3 g ($1\frac{1}{10}$ Mol.) Malonester und 5,0 g (ein Mol.) in wenig Alkohol gelöster Cinnamoylanthranilsäure. Das Gemisch bildete eine klare Lösung, welche auf dem Wasserbade sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde. Nach kurzem Erhitzen schieden sich Spuren eines flockigen Körpers aus, nach circa $\frac{1}{2}$ Stunde ein dicker Krystallbrei. Nach Zusatz von Wasser destillirte ich den Alkohol ab und dampfte die wässrige Lösung auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne ein. Den Rückstand verarbeitete ich in der Weise auf β -Phenylglutarsäure, dass ich denselben mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 zur Verseifung, Kohlensäureabspaltung und Abspaltung der Anthranilsäure 30 Stunden unter Rückfluss auf dem Sandbade erhitze. Die salzsaure Lösung dampfte ich nach dem Abfiltriren von etwas Harz auf dem Wasserbade ein und machte die wässrige Lösung des Rückstandes mit Sodalösung alkalisch. Die alkalische Lösung wurde dann zur Zerstörung der Zimmtsäure mit festem, pulverisirtem Permanganat unter Eiskühlung bis zur dauernden Rothfärbung oxydirt und das überschüssige Permanganat mit schwefliger Säure reducirt. Hierauf filtrirte ich vom ausgeschiedenen Mangandioxyd ab, übersättigte mit verdünnter Salzsäure, dampfte etwas ein und ätherte aus. Der abgedunstete Aether hinterliess einen gelben, festen Körper vom Schmelzpunkt 100—120°. Durch Waschen mit wenig kaltem Benzol erhielt ich hieraus 0,6 g ziemlich reine β -Phenylglutarsäure; Schmelzp. 135—137°. Eine Aequivalentgewichtsbestimmung und der bei 86° schmelzende Dimethylester dienten zur Identificirung.

Aequivalentgewicht.

0,2050 g verbrauchten zur Neutralisation 17,4 ccm Barytwasser vom Factor 0,1132.

Berechnet für	Gefunden
β -Phenylglutarsäure $C_{11}H_{12}O_4$	
104	104

Die Anwesenheit der β -Phenylglutarsäure beweist, dass eine Anlagerung von Natriummalonester an cinnamoylanthranilsaures Natrium stattgefunden hat.

Bei einem Versuche mit dem cinnamoyl-m-amidobenzoësauren Natrium, bei dem ich 4,5 g Säure, 3,0 g Malonester und 0,77 g Natrium verwandte, resultirten nach analoger Verarbeitung 0,3 g eines Körpers vom Schmelzp. 90—100°. Durch Umkrystallisiren aus Wasser konnte jedoch kein der β -Phenylglutarsäure entsprechendes Product erhalten werden. Eine Anlagerung wird hier durch die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes der m-Säure in absolutem Alkohol verhindert.

Bei den weiteren Versuchen mit cinnamoylanthranilsaurem, cinnamoyl-m-amidobenzoësaurem, cinnamoyl-p-amidobenzoësaurem Natrium und Natriummalonester wurden die wiedergewonnenen Säuren gewogen. So erhielt ich von 4,7 g angewandter Cinnamoylanthranilsäure 4,3 g, von 5,0 g Cinnamoyl-m-amidobenzoëssäure 4,7 g und von 5,0 g Cinnamyl-p-amidobenzoëssäure 4,6 g zurück. Ich identificirte die betreffenden Säuren durch Schmelzpunkt und Aequivalentgewichtsbestimmung.