Man kocht Tricarballylsäure mit der zehnfachen Menge Acetylchlorid bis zu ihrer Auflösung (circa sechs Stunden) am Rückflusskühler unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Dann dunstet man das Acetylchlorid und die Essigsäure im Vacuum über Natronkalk ab. Es hinterbleiben weisse, concentrisch angeordnete Krystallnadeln. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Eisessig schmilzt das Product bei 132°. (Emery giebt 131—132° an.)

Zur Darstellung der o-Toluidsäure versetzt man 2,7 g der Anhydridsäure in ätherischer Lösung mit 1,8 g o-Toluidin. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterbleiben farblose Krystalle; Schmelzp. 140°. (Emery 142°.) Wenn beim Verdunsten des Aethers nicht sofort die krystallinische Säure, sondern ein zäher Syrup resultirt, so verreibt man diesen mit Aether. Es entsteht ein weisses Krystallpulver, während die klebrige Masse theils in Lösung geht, theils an den Wänden des Gefässes festsitzt. Das Pulver wird abgeschlämmt und abgesaugt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Aether schmilzt die Säure bei 142°.

4. Cinnamylidenacetophenon und Natrium-malonester;

von Hermann Staudinger⁴⁰⁾.

Beim Cinnamylidenacetophenon⁴¹⁾ tritt ebenso wie bei Cinnamylacrylsäureester und Cinnamylidenaceton der Malonester an die $\alpha\beta$ -Stelle, so dass folgende Verbindungen entstehen:

⁴⁰⁾ Aus der Dissertation (Halle 1903). Referat im Chem. Centralblatt 1903, II, 944.

⁴¹⁾ Scholtz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1730 (1895).

Die *Cinnamylidenacetophenon-essigsäure* giebt bei der Oxydation mit Permanganat *Phenacylbernsteinsäure* und *Benzoësäure*:

Cinnamylidenacetophenon-malonester,

Bei der Addition von Malonsäureäthylester führten Versuche mit einem At. Natrium in alkoholischer Lösung zu schlechten Ergebnissen. Das Condensationsproduct bestand aus einer gelben, schmierigen Masse, aus der erst nach öfterem Behandeln mit Alkohol geringe Mengen der reinen Verbindung gewonnen wurden.

Sehr leicht und mit quantitativer Ausbeute führt folgendes Verfahren zum Ziele: $\frac{1}{10}$ Atgew. Natrium wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst. Dann wird etwas mehr als die für ein Molgew. berechnete Menge Malonester, die in der fünffachen Menge von mit Na sorgfältig getrocknetem Aether gelöst ist, zugegeben. Es bildet sich so eine dünne gallertige Suspension von Natriummalonester, die zu Anlagerungen geeigneter erscheint, als der compactere Natriummalonester, der aus Malonester durch Kochen mit Natriumdraht in ätherischer Lösung erhalten wird. Trägt man in diese Lösung dann die berechnete Menge von Cinnamylidenacetophenon ein, so tritt beim Umschütteln Lösung ein. Nach fünf bis zehn Minuten scheidet sich unter Erwärmung das Additionsproduct aus und nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit vollständig er-

startt. Nach dem Schütteln mit Wasser und Salzsäure wird der Ester abfiltrirt. Aus dem ätherischen Filtrat lassen sich durch Abdunsten noch weitere Mengen des Productes gewinnen. Der Ester lässt sich leicht aus heissem Alkohol umkrystallisiren und fällt in Nadeln oder in aus Nadeln zusammengesetzten Krystalldrusen aus. Schmelzp. 92—93°. Er ist in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in Petroläther, Ligroïn und Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt er kaum eine Färbung.

I. 0,1496 g gaben 0,3988 CO₂ und 0,0929 H₂O.

II. 0,1912 g „ 0,5122 CO₂ „ 0,1194 H₂O.

	Berechnet für C ₂₄ H ₂₆ O ₅	Gefunden	
		I.	II.
C	73,04	72,79	72,91
H	6,67	6,95	6,98

Cinnamylidenacetophenon-malonsäure,

Diese Säure entsteht durch Verseifen des oben beschriebenen Esters. Der Ester wird in einer ausreichenden Menge heissen Alkohols gelöst und mit dem Vierfachen der berechneten Menge (acht Molgew.) 50procentiger Kalilauge vermischt; dann fügt man soviel Alkohol und Wasser zu, dass bei 50—60° Lösung eintritt. Das Gemisch bleibt einen Tag bei Zimmertemperatur stehen. Es riecht dann deutlich nach Acetophenon, da die Kalilauge bei längerer Einwirkung nicht nur den Ester verseift, sondern auch die Kohlenstoffkette aufspaltet. Nach Abdunsten des Alkohols neutralisirt man die Flüssigkeit nahezu mit Salzsäure und entfernt aus der noch alkalisch reagirenden Lösung die Zersetzungsproducte durch Ausschütteln mit Aether. Es gehen braune, harzige Massen in den Aether über. Dann wird mit Salzsäure übersättigt und geschüttelt, wobei sich die gelbliche

Säure in festem Zustande ausscheidet. In Alkohol ist die Säure leicht löslich, ist aber nach dem Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol noch gelblich gefärbt. In viel heissem Wasser ist sie löslich, fällt beim Erkalten sehr voluminös in langen, dünnen, verfilzten Nadeln aus und schmilzt bei etwa 160° unter Kohlendioxydentwicklung. Die beste Reinigung wird durch Waschen des unreinen Productes mit Aether erreicht. In dem Aether löst sich eine braune, schmierige Säure und die etwas schwerer lösliche, farblose Malonsäure bleibt zurück; Schmelzp. 163° . Die harzigen Producte entstehen wahrscheinlich durch Einwirkung der Kalilauge; da sie mit der Dauer der Einwirkung zunehmen. In Petroläther, Chloroform und Benzol ist die Säure wenig löslich, aus beiden letzteren Lösungsmitteln fällt sie als krystallinisches Pulver aus. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht keine Färbung.

I. 0,0810 g, aus Wasser umkrystallisirt, gaben 0,2102 CO_2 und 0,0460 H_2O .

II. 0,1226 g, mit Aether gereinigt, gaben 0,3180 CO_2 und 0,0692 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	71,01	70,77	70,74
H	5,36	6,35	6,31

0,1470 g, mit Aether gereinigt, brauchten 22 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Faktor 0,03717.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_5$	Gefunden
Aeqgew.	169	179

Cinnamylidenacetophenon-essigsäure,

Beim Schmelzen verliert die oben beschriebene Malonsäure Kohlendioxyd und geht in die entsprechende Essigsäure

über. Zur Darstellung grösserer Mengen wurde die rohe Malonsäure im Oelbade auf 165° — 170° zum Schmelzen erhitzt. Aus 33 g Cinnamylidenacetophenon wurden 27 g Schmelze, aus 47 g Cinnamylidenacetophenon 44 g Schmelze gewonnen. Die neue Säure ist in heissem Eisessig leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt; sie ist je nach der Reinheit der Malonsäure gelb bis braun gefärbt, aber leichter rein darzustellen als die Malonsäure. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und heissem Eisessig ist sie leicht löslich, schwer in heissem Wasser und Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. Aus Eisessig und aus heissem Ligroin krystallisiert sie in feinen, kurzen Nadeln (Schmelzp. 125), aus sehr verdünntem Alkohol in langen, haarförmigen Nadeln (Schmelzpunkt 124—125). Unreine, braune Säure lässt sich durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther einer vorläufigen Reinigung unterwerfen. Sie fällt dann hellgelb aus und die Verunreinigungen werden in Lösung gehalten. Die reine Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung, bei unreiner tritt dagegen eine Rothfärbung unter Harzabscheidung ein.

0,0777 g Essigsäure vom Schmelzp. 125° gaben 0,2206 CO_2 und 0,0440 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$	
C	77,51	77,43
H	6,16	6,33

0,3610 g Säure brauchten zur Neutralisation 13,85 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Factor 0,0892.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$	
Aeqgew.	294	292

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_6O_2$	
Aeqgew.	122	123,5

Phenacylbernsteinsäure.

die bei der Oxydation entsteht, ist von Emery⁴²⁾ aus Benzoyltricarballylester dargestellt worden. Emery giebt dort den Schmelzpunkt 156—157° an. Wir erhielten bei der Oxydation eine Säure, die bei 160—161° schmilzt, wenn sie durch Auskochen mit Benzol und Chloroform gereinigt ist.

0,1314 g Säure brauchten 29,2 cem $Ba(OH)_2$, Factor 0,03717.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{12}O_5$	
Aeqgew.	118	120

Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. Versetzt man ihre ätherische Lösung mit Petroläther, so scheidet sie sich in Nadeln aus (Schmelzp. 160°). Aus heissem Eisessig krystallisiert sie in kurzen Nadelchen. Aus ihrer Lösung in wenig heissem Wasser fällt sie beim Erkalten in Krystallwarzen aus, die sich aus kleinen Nadelchen zusammensetzen. Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten Säure ist etwas weniger scharf (Schmelzp. 158—160°). Bis 200° findet bei gewöhnlichem Druck keine Zersetzung (Anhydridbildung) statt; im Vacuum tritt dagegen unter Wasserabspaltung Anhydridbildung ein. Mit essigsauerm Blei liefert die Säure ein weisses Bleisalz, das in viel Essigsäure löslich ist. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie keine Färbung.

I. 0,1516 g der nicht umkrystallisirten Säure vom Schmelzp. 160—161° gaben 0,3382 CO_2 und 0,0760 H_2O .

II. 0,0996 g der aus Wasser umkrystallisirten Säure vom Schmelzp. 158—160° gaben 0,2228 CO_2 und 0,0478 H_2O .

⁴²⁾ Emery, Journ. f. prakt. Chemie **53**, 313.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{12}H_{10}O_5$	I.	II.
C	61,01	60,84	61,01
H	5,09	5,61	5,37

Phenacylbernsteinsäureanhydrid,

Emery⁴³⁾ giebt an, dass durch Erhitzen der Phenacylbernsteinsäure auf 240° im Vacuum ein Anhydrid $C_{12}H_{10}O_4$, Schmelzp. 147—148°, erhalten wird. Wir fanden, dass die Anhydridbildung etwas über dem Schmelzpunkt bei 160° bis 170° im Vacuum bei 20 mm eine vollständige ist. Man erhält so fast quantitativ ein bei 145—146° schmelzendes Anhydrid, das in Aether schwer löslich ist und so leicht von der Säure getrennt werden kann. Beim Erhitzen auf 210—220° im Vacuum bei 20 mm tritt dagegen ein vollständiger Zerfall der Säure ein und es resultirt eine braun gefärbte Masse, die in Aether leicht löslich ist. In heissem Wasser löst sich das Anhydrid auf zu Phenacylbernsteinsäure. Ebenso ist es in heissem Alkohol wahrscheinlich unter Bildung von Phenacylbernsteinestersäure löslich. In kalter Sodalösung wird es nicht sofort gelöst, in heisser löst es sich leicht auf. In Chloroform und heissem Benzol ist es leicht, in Petroläther schwer löslich. Aus den erstgenannten Lösungsmitteln krystallisirt es in Nadeln. Zur Analyse wurde das Anhydrid durch Kochen mit Aether gereinigt. Schmelzp. 146°.

0,1208 g gaben 0,2926 CO_2 und 0,0531 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{10}O_4$	
C	66,06	66,06
H	4,59	4,92

⁴³⁾ loc. cit.

Verbindung von Acetessigester mit Cinnamylidenacetophenon.

Die Anlagerung von Acetessigester an Cinnamylidenacetophenon geschieht am besten wie beim Malonester in ätherischer Lösung mit $\frac{1}{10}$ Mol. Natrium. 0,2 g Natrium wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und dazu 8 g Acetessigester in 80 g getrocknetem Aether und 11,5 g Cinnamylidenacetophenon zugegeben. Nach einstündigem Stehen schied sich das Condensationsproduct in weissen Nadeln aus, die abfiltrirt wurden (8 g). Das ätherische Filtrat lieferte beim Abdunsten noch 3 g eines reinen Productes. Das Condensationsproduct ist löslich in heissem Alkohol und heissem Aether, ebenso in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. In reiner concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe auf. Die alkoholische Lösung giebt keine Eisenchloridreaction. Bei Zusatz von Natronlauge entsteht eine intensiv gelbe Färbung. Aus kochendem Aether oder verdünntem Alkohol krystallisirt das Product in schönen Nadeln und schmilzt bei $142-143^{\circ}$ ohne Zersetzung.

I. 0,1114 g gaben 0,3236 CO_2 und 0,0650 H_2O .

II. 0,1376 g, Schmelzp. 142° (aus Aether umkrystallisirt), gaben 0,3838 CO_2 und 0,0804 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	79,72	79,22	79,66
H	6,41	6,38	6,53

Verseifung der Verbindung.

Lagert man Acetessigester mit einem Mol. Natrium in alkoholischer Lösung an Cinnamylidenacetophenon an, so erhält man beim Aufarbeiten ein gelbes Harz, aus dem sich mit Petroläther und Alkohol ein weisser Körper vom Schmelzp. 104° bis 105° isoliren lässt. Da diesem Körper die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$ zukommt, da ferner beim Verseifen des eben beschriebenen Esters derselbe Körper vom Schmelzp. 106° erhalten wird, so kann

dieser nur so entstanden sein, dass nach der Anlagerung von Natriumacetessigester und nach der Condensation (vermuthlich zu einem Tetrahydrobenzolderivat) das entstandene Natriumhydroxyd verseifend gewirkt hat. Bei den Condensationsversuchen mit $\frac{1}{10}$ Natrium in alkoholischer Lösung wurden Mischungen des Esters und des verseiften Productes erhalten.

Der neue Körper (Schmelzp. 106°) ist in Alkohol schwerer und in Aether leichter löslich als der Ester. Mischungen beider können so getrennt werden. In Petroläther ist er schwer löslich, leicht löslich ist er dagegen in Benzol und Chloroform. Je nach dem Lösungsmittel hat er verschiedene Krystallform. Aus Alkohol krystallisirt er in anscheinend rhombischen Blättchen und kann dadurch von dem Ester unterschieden werden. Aus Aether krystallisirt er in Nadeln wie der Ester. Schmelzpunkt 106° . Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Körper eine gelbe Lösung.

I. 0,1127 g, aus Aether umkrystallisirt, gaben 0,3618 CO_2 und 0,0664 H_2O .

II. 0,1338 g, aus Alkohol umkrystallisirt, gaben 0,4288 CO_2 und 0,0774 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	87,55	87,55	87,40
H	6,63	6,59	6,50

Auch durch Verseifen des reinen Esters (Schmelzp. 142°) mit Natriumalkoholat oder besser mit wässrig-alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur konnte der bei 106° schmelzende Körper erhalten werden.