

die sich im Dampfraum befinden muss, je nach der angewandten Stromstärke zu mehr oder weniger intensivem Glühen gebracht.

Ich gebe nur einige Resultate unter Verwendung von kirschroth glühendem Eisendraht. Die Ausbeuten sind von der Dauer der Einwirkung abhängig.

Methylalkohol liefert: Ameisensäure, wenig Trioxymethylen, ferner ca. 72 pCt. Wasserstoff, 20 pCt. Kohlenoxyd, 6.5 pCt. Methan und Spuren von Kohlensäure.

Gegenüber den Versuchen im Lichtbogen ist das Methan erheblich gegen das Kohlenoxyd zurückgetreten und die Wasserstoffmenge sehr gesteigert.

Benzol. Es entweicht wenig Gas, das noch nicht untersucht ist. Hauptproduct der Einwirkung ist Diphenyl; daneben entstehen geringe Mengen eines höher schmelzenden Kohlenwasserstoffes, wahrscheinlich Diphenylbenzol.

Anilin färbt sich unter Ammoniakabspaltung und geringer Gasentwicklung dunkel. Es konnten Diphenylamin und Carbazol isolirt werden.

Nitrobenzol zersetzt sich unter Dunkelfärbung und reichlicher Entwicklung von Stickstoffoxyd. Gleichzeitig entsteht ein fester, noch nicht genügend charakterisirter Körper.

Alle näheren Angaben werde ich nach Abschluss meiner Versuche mittheilen.

147. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Perkin'schen Reaction.

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Nachdem Oglialoro¹⁾ und Fittig²⁾ gefunden haben, dass bei nicht zu hoher Temperatur die Perkin'sche Synthese unter Bildung desjenigen Zimmtsäurederivats verläuft, welches dem angewandten Natriumsalze entspricht, und nachdem später Fittig und Stuart³⁾ nachgewiesen haben, dass die Reaction auch mit Salzen solcher zweibasischer Säuren, die zur Anhydridbildung unfähig sind, ausführbar ist, wird fast allgemein angenommen, es finde die Umsetzung zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz, nicht zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid, statt⁴⁾.

¹⁾ Gazz. Chim. 8, 429; 9, 428, 433; 10, 481.

²⁾ Diese Berichte 14, 1824 [1881]; Ann. d. Chem. 216, 115.

³⁾ Diese Berichte 16, 1436 [1883]; und Chem. Soc. Transact. 53, 403.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 227, 55.

Es war indessen noch als fraglich bezeichnet worden, ob nicht der von Tiemann und Kraaz¹⁾ erhobene Einwurf, dass bei den Fittig'schen Versuchen zunächst Umsetzungen zwischen dem Essigsäureanhydrid und dem angewandten Natriumsalz stattfinden, zutrifft²⁾. Daher wurden Röhren, die mit Essigsäureanhydrid und propionsaurem, respective mit buttersaurem, normal- und iso-capronsäurem Natrium beschickt waren, kurze Zeit auf 100° erhitzt. In allen Fällen führten diese Versuche zur Bildung von essigsäurem Natrium und demjenigen Anhydride, welches dem angewandten Salze entsprach, und zwar wird das Anhydrid auf diese Weise in so guter Ausbeute gewonnen, dass die Methode die vortheilhafteste Darstellungsweise für Anhydride der einbasischen Säuren von der vierten Reihe an bietet. Da Fittig bei seinen Versuchen das Gemisch von Essigsäureanhydrid und dem Natriumsalze einer homologen Säure wochenlang auf 100° erhitzte, so ist es ersichtlich, dass schon nach kurzem Erhitzen das Natriumsalz so gut wie vollständig in das entsprechende Anhydrid verwandelt sein musste; da Fittig nur Condensationsproducte gewann, welche dem angewandten Natriumsalz entsprachen, so kann die Reaction nicht zwischen Aldehyd und Salz, sondern muss zwischen Aldehyd und Anhydrid stattgefunden haben. Die Versuche von Fittig und seinen Mitarbeitern beziehen sich sämmtlich auf die Anwendung von Essigsäureanhydrid und Natriumsalzen homologer Säuren, und es war offenbar zum Verständniss der Perkin'schen Synthese von Wichtigkeit, solche Versuche auszuführen, welche die umgekehrte Anordnung repräsentiren. Es wurden daher nicht allein Gemische von Benzaldehyd mit Buttersäure-, resp. Capronsäure-Anhydrid und Natriumacetat, sondern gleichzeitig Gemische von Aldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersaurem, resp. capronsäurem Natrium längere Zeit auf 100° erhitzt. Aus Buttersäureanhydrid und Natriumacetat entstanden auf 1 Th. Zimmtsäure etwa 14 Th. Phenylangelicasäure; aus Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium bildeten sich Zimmtsäure und Phenylangelicasäure im Verhältniss von 1 zu 2 Th., aus Capronsäureanhydrid und Natriumacetat entstanden Zimmt- und Butylzimmt-Säure im Verhältniss 1:5, während aus Essigsäureanhydrid und capronsäurem Natrium auf 5 Th. ersterer, 9 Th. letzterer Säure gebildet wurden. Die Resultate, welche bei

¹⁾ Diese Berichte 15, 2061 [1882].

²⁾ Vergl. Lorenz, diese Berichte 13, 786 [1880]; 14, 786 [1881]; Conrad und Bischoff, Ann. d. Chem. 204, 186; Eddeleanu, diese Berichte 20, 616 [1887]. (Bei allen diesen Versuchen wurden stets höhere Temperaturen als 100° benutzt); Perkin, Chem. Soc. Transact. 49, 320; Fittig, diese Berichte 27, 2665 [1894]; Rebuffat, Gazz. Chim. 20, 158 [1887]; Salomonson, Rec. de trav. chim. des Pays-Bas 6, 23 [1873].

den Versuchen mit Buttersäure- und Capronsäure-Anhydrid erhalten wurden, sind nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Reaction zwischen Aldehyd und Anhydrid, aber nicht zwischen Aldehyd und Salz, stattgefunden hat. Auch die Resultate bei Anwendung von Essigsäureanhydrid und den Natriumsalzen werden von diesem Gesichtspunkte aus verständlich, wenn man in Betracht zieht, dass diese Reagentien im molekularen Verhältnisse angewandt wurden, und die Röhren daher nach kurzem Erhitzen auf 2 Mol. Benzaldehyd je 1 Mol. Eissigsäure- und Buttersäure-, resp. Capronsäure-Anhydrid und 1 Mol. Natriumacetat enthielten; da also zwei Anhydride vorhanden waren, so bildeten sich stets Gemische von Zimmtsäure und Alkylzimmtsäuren. Dass trotz des Vorkommens der beiden Anhydride im molekularen Verhältnisse mehr von den substituirten Zimmtsäuren entsteht, wird durch die grössere Reactionsfähigkeit des α -Kohlenwasserstoffradicals in Buttersäure- resp. Capronsäure-Anhydrid gegenüber dem Essigsäureanhydrid erklärt¹⁾.

Bekanntlich zeigte Perkin²⁾, dass man Homologe der Zimmtsäure durch Erhitzen von Benzaldehyd mit einem Anhydrid und dem Natriumsalz der entsprechenden Säure auf 180° darstellen kann, während bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid und dem Natriumsalze einer homologen Säuren nur Zimmtsäure gebildet wird. Fittig und Slocum³⁾ erhitzen ein Gemisch von Aldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium auf 150°, sowie auf 180° und erhielten Gemische von 2 Th., resp. 10 Th. Zimmtsäure mit 1 Th. Phenylangelicasäure. Zur Erklärung dieser Verhältnisse wurde angegeben: «Man wird kaum einen Fehlschluss machen, wenn man annimmt, dass aus dem buttersauren Natrium durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids oder der Essigsäure zunächst essigsäures Natrium gebildet wird, auf welches der Aldehyd dann unter Bildung von Zimmtsäure einwirkt⁴⁾).

Bei unseren Versuchen wurden Gemische von Benzaldehyd, Capronsäureanhydrid und Natriumacetat auf 118°, resp. auf 150° erhitzt, und wir erhielten Butylzimmtsäure mit einer Spur, resp. mit etwa 20 Procent Zimmtsäure vermischt. Gleichzeitig wurden Röhren mit Aldehyd, Essigsäureanhydrid und capronsaurem Natrium denselben Bedingungen ausgesetzt; bei 118° entstanden Zimmtsäure zu Butylzimmtsäure im Verhältniss von etwa 2 zu 5 Th., während bei 150° 1 Th. ersterer auf 2 Th. letzterer Säure gebildet wurde. Es geht aus den Resultaten mit Capronsäureanhydrid hervor, dass die obige Erklärung von Fittig und Slocum nicht richtig sein kann,

¹⁾ Vergl. Michael, Journ. für prakt. Chem. [2], 60, 361.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 31, 390. ³⁾ Ann. d. Chem. 227, 53.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 227, 57.

denn sonst hätte Zimmtsäure in grösserem Verhältnisse entstehen sollen. Auch die Resultate mit capronsäurem Natrium sind von dem Standpunkt aus verständlich, dass der Aldehyd das Anhydrid angreift, denn bei den angewandten, molekularen Verhältnissen der Reagentien müssen die Röhren nach kurzem Erhitzen ein Gemisch von Essigsäure- und Capronsäure-Anhydrid enthalten haben.

Zum Verständniss der reversibeln Bildungsverhältnisse von Zimmtsäure und Phenylangelicasäure bei 100° und bei 180° wurde ein Gemisch von Buttersäureanhydrid und Natriumacetat auf 180° erhitzt, und es wurde gefunden, dass die überdestillirende Flüssigkeit zum grössten Theil aus Essigsäureanhydrid bestand. Diese Bildung des Essigsäureanhydrids muss eine Folge seiner grösseren Flüchtigkeit dem Buttersäureanhydrid gegenüber sein, und es ist anzunehmen, dass dieselbe Umsetzung in geschlossenen Röhre zum Theil vor sich geht, wodurch die angeführten Resultate, sowie die von Perkin erklärt werden¹⁾.

Es wurde bereits an einem anderen Orte²⁾ hervorgehoben, dass die Versuche von Fittig und Stuart keineswegs den Einwand von Tiemann und Kraaz entkräften und nur scheinbar eine Bestätigung der Fittig'schen Ansicht liefern. Durch Einführung von Carboxyl an Stelle von einem Atome Wasserstoff im Methyl der Essigsäure findet eine bedeutende Lockerung der Verwandtschaft zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff statt. Dadurch wird die Reactionsfähigkeit des Kohlenwasserstoffradicals stark vermehrt, da auch in diesem Fall, wie vor Kurzem³⁾ bei der Bildung von Natriumderivaten aus organischen Estern experimentell nachgewiesen wurde, dieser Lockerung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ein grösserer Einfluss zukommt als der gleichzeitig stattfindenden Verminderung der Verwandtschaft des betreffenden Kohlenstoffs und Wasserstoffs zum Kohlenstoff und Sauerstoff des Carbonyls im Aldehyd⁴⁾. Daher kommt es, dass, während

¹⁾ Es muss fortwährend Essigsäureanhydrid neu gebildet werden, da dasselbe zur Bildung der Zimmtsäure verbraucht wird.

²⁾ Michael, Am. Chem. Journ. 1883, 206.

³⁾ Michael, diese Berichte 31: 3784 [1900].

⁴⁾ Durch diese Verhältnisse wird die zuerst von Gabriel und mir (diese Berichte 11 1015 [1878]) formulierte und experimentell bewiesene Regel, dass in »jeder aus einer Fettsäure (resp. deren Anhydrid) und einem andern Körper durch Wasserentziehung hergestellten Verbindung der Rest des letzteren die α -Stellung einnimmt« erklärt. Erst im folgenden Jahre sprach sich auch Fittig (Ann. d. Chem. 195, 170), aber nur vermuthungsweise für die Richtigkeit einer solchen Regel bei der Perkin'schen Synthese aus. Obwohl sich die Regel von Perkin und mir bis jetzt als gültig erwiesen hat, ist dies keineswegs der Fall bei der Markownikoff'schen Regel (Ann. d. Chem. 146, 348) über den Eintrittsort von Halogen in einbasische Fett-

man aus Benzaldehyd und Essigsäure bei keiner Temperatur eine Condensation herbeiführen kann, man Benzaldehyd nur gelinde mit Malonsäure zu erhitzen hat, um reichliche Mengen von Zimmtsäure zu erhalten¹⁾. Bei den Versuchen von Fittig und Stuart wirkt das Essigsäureanhydrid zunächst auf das Malonat ein, wahrscheinlich unter Bildung eines gemischten Anhydrides, auf welches der Aldehyd reagirt, oder es wird bei der Anwendung von Essigsäure etwas Malonsäure frei gemacht, und die nun entstehende, stark saure Benzal-malonsäure wirkt unter Bildung von mehr Malonsäure zersetzend auf das Malonat ein.

Nach Perkin²⁾ bildet sich beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat eine Doppelverbindung, und dieser Chemiker ist der Ansicht, dass dieselbe bei der Perkin'schen Synthese mit eine Rolle spielt. Selbst wenn dies der Fall ist, wird es sicherlich der Anhydridtheil der Doppelverbindung sein, welcher vom Aldehyd angegriffen wird; aber unsere Versuche mit Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium weisen keineswegs auf die Entstehung einer Doppelverbindung aus diesen Ingredientien hin, denn mittels Aethers wurde fast die theoretische Menge an Buttersäureanhydrid aus der Schmelze gewonnen. Da molekulare Verhältnisse der Reagentien angewandt wurden, so kann sich allerdings eine Doppelverbindung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gebildet haben, und wenn auch möglicherweise diese Doppelverbindung und nicht das Natriumacetat die Anlagerung vom Aldehyd an Buttersäureanhydrid bei den Versuchen mit Aldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium inducirt haben kann, so sind die hierneben entscheidenden Versuche nicht bekannt³⁾. Es steht indessen fest, dass die Leichtigkeit der

säuren. Die Substitutionserscheinungen in der Fettsäure sind viel complicirter als man früher geglaubt hat, und die Eintrittsstelle eines Atoms oder Radicals ist auch von dessen Negativität abhängig (vgl. Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 362). Während Brom und Propionsäure nur α -Brompropionsäure liefern, entsteht bei der Einwirkung von Chlor viel β - neben α -Chlorpropionsäure, und bei Anwendung von Propionylchlorid, liegen die Bildungsverhältnisse für das β Derivat noch günstiger. Die letztere Reaction bietet die weitaus leichteste Methode zur Darstellung einer β -Halogenpropionsäure. Es wird später über diese und analoge Versuche mit homologen Säuren und Säurechloriden berichtet werden. Auch die Prognose (daselbst 352), dass sich bei der Einwirkung von Brom auf Hexan neben 2-Bromhexan ebenfalls 3-Bromhexan und wenig 1-Bromhexan bilden müsse, hat sich als richtig erwiesen.

¹⁾ Michael, Am. Chem. Journ. 5, 205.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 21, 185.

³⁾ Perkin (Journ. Chem. Soc. 31, 390) giebt an, dass man Bleiacetat anstatt Natriumacetat bei der Zimmtsäuresynthese anwenden kann.

Anlagerung bei der Perkin'schen Synthese von dem angewandten Natriumsalze abhängig ist, und zwar scheint es, dass, je geringer die Acidität der dem Salz entsprechenden Säure ist, desto wirksamer sich das Natriumsalz zeigt. In Uebereinstimmung mit dieser Ansicht fanden Fittig und Ott¹⁾, dass Benzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaures Natrium eine grosse Menge von Phenylloxypivalinsäure nach zwanzigstündigem Erhitzen auf 100° liefern, während bei der Anwendung von Essigsäure, anstatt Isobuttersäureanhydrid, also durch Erhitzen eines Gemisches von Aldehyd, Isobuttersäureanhydrid und essigsaurem Natrium, unter gleichen Bedingungen nur wenig Oxsäure entsteht.

Nach der Auffassung von J. U. Nef²⁾ über den Verlauf der Perkin'schen Synthese soll zunächst Benzalacetat entstehen, das durch essigsaures Natrium in »Phenylacetomethylen« dissociirt wird; diesem hypothetischen Radical soll die Eigenschaft zukommen, Essigsäure, bezw. deren Anhydrid anzulagern. Als Stütze dieser Ansicht führt Nef einige Versuche an, die aber sämtlich auch ohne solche, sehr hypothetische Annahmen leicht verständlich sind. Nef giebt an, dass sich reines Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd selbst beim Erhitzen auf 180° nicht verbinden; es tritt aber Benzalacetatbildung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn man dem Gemisch Eisessig beifügt. Zum Verständnis dieser Thatsache soll es nöthig sein, die Entstehung von nascentem Benzaldehyd anzunehmen, und in diesem Zustand soll der Aldehyd hinreichende Dissociationskraft besitzen, um »Essigsäureanhydrid auseinander zu reissen und anlagern zu können«. Es ist aber ersichtlich, dass, erstens Essigsäure leichter als Essigsäureanhydrid dem Aldehyd angelagert werden sollte, da Wasserstoff eine grössere Verwandtschaft als Acetyl zum Sauerstoff des Aldehyds besitzt; und zweitens, dass nach Aufnahme der Essigsäure ein Hydroxyderivat entsteht, worauf das Anhydrid unter Bildung von Benzalacetat und Wasser in regelrechter Weise einwirkt. Die Annahme von Nef, dass sich zunächst Benzalacetat bei der Perkin'schen Zimmtsäuresynthese bilden soll, ist unhaltbar³⁾. Diese

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 79.

²⁾ Dasselbst 298, 277 und 309.

³⁾ Auch die Meinung von Nef (dasselbst 311), dass die zur Addition von Anhydrid zum Aldehyd nöthige Essigsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natriumacetat entsteht, ist nicht stichhaltig; denn, erstens wird kein Aceton bei dieser Zimmtsäuresynthese gebildet, und zweitens lassen sich zahlreiche substituirte Zimmtsäuren bei Temperaturen darstellen, bei welchen eine solche Einwirkung des Anhydrids auf das Natriumsalz gänzlich ausgeschlossen ist.

Ansicht ist zuerst von Perkin¹⁾ vertreten worden, indem er auf die Entstehung des Benzalacetats aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid und auf die Caro'sche Synthese hinwies. Wir haben Versuche angestellt, um die Bildung von Benzalacetat durch längeres Erhitzen von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 100° und auf 121° zu constatiren, ohne dass uns dies gelang, und Nef hat ferner bewiesen, dass Benzalacetat, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat beim Erhitzen auf 180° nur Spuren von Zimmtsäure liefern, und weiter, dass Benzalacetat und Essigsäure bei 170° Benzaldehyd bilden. Es kann daher der Verlauf der Caro'schen Synthese nur darin bestehen, dass unter den angewandten Bedingungen und bei der hohen Temperatur (200°) entweder Benzalacetat in Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid zersetzt wird, oder es entsteht neben Benzalacetat gleichzeitig etwas Essigsäure, und durch gegenseitige Einwirkung dieser Reagentien wird Benzaldehyd gebildet. Die Perkin'sche Reaction, sowie jede andere Aldolcondensation²⁾ wird durch die bedeutende chemische Energie, die in dem ungesättigten Carbonyl vorhanden ist, veranlasst; durch die angeführten Versuche von Nef wird aber gerade für die Perkin'sche Synthese gezeigt, dass die Condensation nicht stattfinden kann, sobald durch Addition von einem Reagens das Carbonyl nicht mehr im Aldehyd vorhanden ist³⁾.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 31, 426: 49. 318. Perkin meint, da Benzalacetat mit Phenylacetoxhydrozimmtsäure isomer ist, dass letztere aus ersterer Verbindung durch eine unbedeutende molekulare Umlagerung entstehen könne. Es wäre aber eine derartig: Umlagerung keineswegs einfach, und man besitzt weder eine Analogie, noch theoretische Gründe, um diese Annahme zu rechtfertigen.

²⁾ Vgl. Michael, diese Berichte 33, 3738 [1900].

³⁾ Der Schluss auf die vermeintliche grössere Dissociationskraft des »Phenylacetomethylens« dem nascenten Benzaldehyd gegenüber, welchen Nef (Ann. d. Chem. 298, 310) aus der Nichtbildung von Zimmtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäure und Natriumacetat herleitet, ist unhaltbar; denn es ist eine bekannte Thatsache, dass das Kohlenwasserstoffradical in Essigsäureanhydrid reactionsfähiger als in Essigsäure ist. Wie wenig Nef bei seinen Speculationen auf sicher gestellte Thatsachen Rücksicht nimmt, ergibt sich aus folgenden Beispielen, die der citirten Arbeit entnommen sind. Auf S. 272 wird angeführt; dass nach seinen Ansichten Propyljodid und Isopropyljodid mit Natrium dasselbe Hexan liefern müssen, trotzdem dass diese Reactionen mehrfach untersucht worden sind und es sicher feststeht, dass isomere Kohlenwasserstoffe entstehen. Auf S. 263 wird eine Auffassung der Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriummalonsäureester entwickelt, die darin besteht, dass ein Alkylen zunächst gebildet wird, welches dann durch Jodwasserstoff freigemachten Malonsäureester aufnimmt. Bei der Einwirkung von Propyljodid und Isopropyljodid auf Natriummalon-

Experimenteller Theil.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. Robert N. Hartman bearbeitet.)

Essigsäureanhydrid und Natriumsalze monobasischer Fettsäuren, äquivalente Mengen von Anhydrid und bei 180° getrocknetem isobutylelessigsäurem Natrium werden im zugeschmolzenen Robr eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde der Inhalt des Robres mit kaltem Wasser behandelt, dem man Natriumcarbonatlösung zusetzte, bis nach kurzem Schütteln die Alkalität bestehen blieb, und das Gemisch mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verjagen des Aethers blieb ein farbloses Oel zurück, das beinahe völlig bei 139° unter 19 mm Druck unzersetzt sott, und an Gewicht fast der theoretischen Menge (auf das angewandte Natriumsalz berechnet) entsprach¹⁾.

0.1241 g Sbst.: 0.3030 g CO₂, 0.1157 g H₂O.C₁₃H₂₂O₃. Ber. C 67.27, H 10.30.

Gef. » 66.58, » 10.35.

Ein zweiter Versuch unter den gleichen Bedingungen und nur mit dem Unterschiede, dass eine halbe Stunde erhitzt wurde, ergab gleichfalls fast das theoretische Gewicht an Isobutylelessigsäureanhydrid. Hervorzuheben ist bei diesen Versuchen, dass keine Andeutung für die Bildung eines gemischten Anhydrids beobachtet wurde.

Normales capronsäures Natrium reagirt mit Essigsäureanhydrid ebenfalls bei 100°, und nach einstündigem Erhitzen ist die Umsetzung vollendet.

Das Reactionsproduct, wie oben verarbeitet, gab eine vortreffliche Ausbeute an Capronsäureanhydrid, welches ein unzersetzt bei 254—257° siedendes Oel darstellt.

Zur Darstellung von Anhydriden nach dieser Methode ist es vortheilhafter, auf ein Aequivalentgewicht Essigsäureanhydrid zwei solche an Natriumsalz anzuwenden, da sonst die Hälfte des Anhydrids unverbraucht zurückbleibt. Bei den Capronsäureanhydriden lässt sich der Ueberschuss an Essigsäureanhydrid durch Ausschütteln des Gemisches mit verdünnter Natriumcarbonatlösung entfernen; es ist aber dieses Verfahren bei dem Buttersäureanhydrid nicht mehr anwendbar, da dasselbe zum Theil durch das Carbonat zersetzt wird.

säureester muss nach der Nef'schen Erklärungsweise in beiden Fällen Propylen entstehen, und durch Addition von Malonsäureester an dasselbe die gleiche Verbindung, und zwar Isopropylmalonsäureester, gebildet werden. Es giebt vielleicht in der organischen Chemie keine besser constatirten und bekannteren Thatsachen, als dass normale und secundäre Jodide mit Natriummalonsäureester isomere Alkylmalonsäureester liefern.

¹⁾ Ein unreines Product wurde schon von Chiozza (Ann. de chim. [3], 39, 206) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf capronsäures Baryum dargestellt.

Buttersäureanhydrid stellt man bisher am besten durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Buttersäure dar; aber es findet schon ein sehr bedeutender Verlust bei der Umwandlung der Säure in das Chlorid statt, und ferner giebt diese Verbindung mit Buttersäure nur etwa 70 pCt. der Theorie an Anhydrid¹⁾. Vortheilhafter ist es, ein Gemisch von zwei Aeq.-Thln. trocknem Natriumbutyrat und einem Th. Essigsäureanhydrid in einem geschlossenen Gefäss drei Stdn. auf 100° zu erhitzen und das halbfeste Product mit trocknem Aether gut auszuschütteln. Bei der Destillation des Auszugs gingen nach dem Abdestilliren des Aethers nur einige Tropfen Flüssigkeit unter 160° über, und aus dem zwischen dieser Temperatur und 195° übergehenden Theile wurde durch Fractionirung Buttersäureanhydrid in guter Ausbeute erhalten.

Weniger günstig ist das Verfahren zur Darstellung des Propionsäureanhydrids. Bei einem ganz analogen Versuch, bei welchem propionsaures anstatt buttersaures Natrium verwendet wurde, sotten nach dreimaliger Fractionirung, etwa drei Viertel des Productes über 150° und zwei Viertel davon zwischen 160—166°; letztere Fraction bestand wohl aus ziemlich reinem Propionsäureanhydrid; aber es liegt der Siedepunkt dieser Verbindung dem des Essigsäureanhydrids zu nahe, als dass man das Verfahren in diesem Fall empfehlen könnte.

Buttersäureanhydrid und Natriumacetat.

Diese Substanzen, im molekularen Verhältniss angewandt, wurden in einem mit einem Kühler verbundenen Kolben zuerst zwei Stdn. auf 150° erhitzt; indessen fand bei dieser Temperatur nur eine sehr geringe Umsetzung statt, und das Bad wurde nun allmählich auf 180° gebracht und zwei Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. Es war eine Quantität Flüssigkeit überdestillirt, die an Gewicht nahezu mit der theoretischen Menge, welche als Anhydrid aus dem Natriumacetat entstehen konnte, übereinstimmte. Beim Fractioniren der Flüssigkeit sott der grössere Theil unter 140°, und dieser Antheil bestand zum grösseren Theil aus Essigsäureanhydrid. Eine Portion desselben wurde mit Wasser zersetzt, die Lösung neutralisirt und mit Silbernitrat fractionirt gefällt, wobei man aus dem löslicheren Antheil weisse Nadeln erhielt, die analysirt wurden und für essigsaures Silber stimmende Zahlen lieferten. Durch höheres Erhitzen des Rückstandes im Kolben fand eine weitere Zersetzung statt, indem wieder etwas Essigsäureanhydrid abdestillirte.

Im Anschluss an diesen Versuch haben wir Essigsäureanhydrid und propionsaures Natrium drei Stdn. auf 130° erhitzt; das Resultat

¹⁾ Linnemann, Ann. d. Chem. 161, 180.

weist darauf hin, dass schon bei dieser Temperatur das zunächst gebildete Propionsäureanhydrid auf essigsaures Natrium theilweise zurückgewirkt hat. Aus 12 g Natriumpropionat — das Reactionsproduct wurde wie oben beim Versuche mit buttersaurem Natrium bearbeitet — sind 7 g Oel gewonnen worden, welches nach Fractionirung 1.7 g unter 145° und nur 2 g zwischen 160 — 168° siedende Flüssigkeit lieferten; während beim analogen Versuche durch Erhitzen auf 100° zwei Drittel des Rohproductes von 160 — 168° sotten. In Uebereinstimmung mit diesem Schluss stehen die Versuche von Fittig und Slocum¹⁾, welche bei Temperaturen zwischen 100° und 180° aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium stets Gemische von Zimmtsäure und Phenylangelicasäure gewannen; und zwar entstand verhältnissmässig um so mehr von ersterer Säure je höher die Temperatur gehalten wurde.

Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Um zu ermitteln, ob der Zusatz von Natriumacetat bei Temperaturen, unter welchen die Zimmtsäurebildung untergeordnet ist, die Addition von Anhydrid zu Aldehyd veranlasst, haben wir die Substanzen im molekularen Verhältnisse zuerst 25, dann 50 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Schmelzen wurden mit Wasser behandelt, dann mit Aether ausgezogen und die Auszüge fractionirt. Es wurden nahezu die angewendeten Mengen Benzaldehyd zurückgehalten, und es gelang nicht, die Bildung von Benzalacetat zu constatiren. Eben so wenig Erfolg hatte der Versuch beim Erhitzen des Gemisches durch 50 Stdn. auf 121° . Nach Abdestilliren des Aldehyds stieg das Thermometer sehr rasch, und bei der im Vacuum fortgesetzten Destillation ging wenig eines Oels über, das bald zum grössten Theil erstarrte und aus Zimmtsäureanhydrid bestand. Ausserdem hatten sich etwa 5 pCt. der Theorie an freier Zimmtsäure gebildet, aber kein Benzalacetat.

Benzaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumacetat.

Diese Substanzen, im molekularen Verhältnisse unter Anwendung von 6 g Aldehyd, wurden im zugeschmolzenen Rohr 225 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bestand aus einem dicklichen, braunen Oel, mit ein »wenig gelblichen Salz«, und es zeigte sich merklicher Druck beim Oeffnen des Rohres. Das Reactionsproduct wurde so lange mit Dampf behandelt, als Aldehyd überdestillirte, der Rückstand mit Aether extrahirt und dann der ätherische Auszug erschöpfend mit Natriumcarbonat-Lösung ausgezogen. Die mit Aether behandelte wässrige Lösung wurde angesäuert und mit Aether ausge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 56.

zogen, wodurch 0.3 g einer Säure gewonnen wurden, die nicht scharf schmolz. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther wurde die Säure von 128 – 133° flüssig; die erhaltene Menge (0.15 g), wurde durch Ueberführen in das Calciumsalz und Analyse desselben weiter als aus Zimmtsäure bestehend charakterisirt. Beim Ausäuern der Natriumcarbonat-Lösung bildete sich ein reichlicher Niederschlag, und nach Ausäthern der Lösung und Verjagen des Lösungsmittels blieben 3.4 g einer krystallinischen Säure, die von 104 – 106° schmolz. Dieser Antheil enthielt eine geringe Menge (0.1 g) von Zimmtsäure, die durch Krystallisation des Gemisches aus Petroläther von der Phenylangelicasäure getrennt wurde. Der mit Natriumcarbonat behandelte, ätherische Auszug hinterliess beim Erwärmen 1.5 g eines dicken, zum grösseren Theile unter geringer Zersetzung bei 195 – 200° unter 25 mm Druck siedenden Oeles.

Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat.

Die Substanzen wurden im molekularen Verhältniss genommen, wobei 6 g Aldehyd angewandt wurden, und der Versuch gleichzeitig mit dem vorhergehenden Experiment angestellt. Das Reactionsproduct bestand aus einem klaren, braunen Oel, gemengt mit etwas von einer festen Verbindung, und das Rohr zeigte beim Oeffnen einen bedeutend geringeren Druck als im vorhergehenden Versuche. Die Verarbeitung des Productes geschah wie beschrieben worden ist, und aus der wässrigen, angesäuerten Lösung wurden nur Spuren einer Säure gewonnen. Aus der Natriumcarbonat-Lösung wurden 2.2 g eines von 80 – 97° schmelzenden Gemisches von Säuren erhalten, das mittels Petroläther getrennt wurde und aus 7 g Zimmtsäure und 1.5 g Phenylangelicasäure bestand. Endlich enthielt der ursprüngliche Aetherauszug 2.5 g eines hellgelben, zum grösseren Theile von 178 – 182° unter 110 mm Druck siedendes Oeles. Ein Versuch, dieses Product durch Lösen in Aether und Ausschütteln des Auszuges, zunächst mit Alkali, dann mit saurem Natriumsulfit zu reinigen, zeigte, dass es dabei eine Zersetzung erlitten hatte, da der im Aether zurückbleibende Theil nun niedriger siedete als das ursprüngliche Oel. Um ein vollkommenes Bild von diesen Reactionen zu gewinnen, müsste man die Natur dieses gegen Natriumcarbonat ziemlich beständigen Oeles ermitteln. Bei diesen zwei Versuchen sind die neutralen Antheile der Reactionsproducte offenbar verschieden, da das Product beim ersten bedeutend höher siedet als beim letzten Versuche; es liegen aber die Siedepunkte der beiden Producte zu hoch, als dass dieselben Benzalacetat enthalten sollten. Wahrscheinlich bestehen sie, wenigstens zum Theil, aus den Anhydriden der Zimmt- oder Phenylangelica-Säure, die sich gegen Natriumcarbonat ziemlich stabil verhalten.

Benzaldehyd, normales Capronsäureanhydrid und Natriumacetat.

Das Rohr enthielt die Körper in molekularen Verhältnissen unter Anwendung von 5 g Aldehyd, und es wurde dasselbe 300 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich nur geringer Druck, und das aus einem dunklen Oel und etwas fester Substanz bestehende Reactionsproduct wurde wie oben verarbeitet. Aus der wässrigen Lösung wurden beim Ansäuern 6 g Zimmtsäure erhalten, während aus der Natriumcarbonatlösung 3 g Säure gewonnen wurden. Letztere wurde bis auf eine Spur Zimmtsäure von Petroläther gelöst und schmolz nach mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 83—84°. Diese α -Butylzimmtsäure bildet glänzende Blätter, die in kaltem Wasser wenig, in heissem mehr löslich sind und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

0.1420 g Subst.: 0.3992 g CO₂, 0.1025 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₂. Ber. C 76.45, H 7.86.

Gef. » 76.56, » 8.03.

Aus der mit Natriumcarbonat ausgezogenen ätherischen Lösung wurden 1.8 g eines braunen Oels erhalten, das zum grösseren Theil bei 205—210° unter 17 mm Druck sott.

Ein zweites, mit den gleichen Mengen der Substanzen beschicktes Rohr wurde 68 Stdn. auf 118° erhitzt und der Inhalt wie oben bearbeitet. Es wurden 4 g Butylzimmtsäure und 1 g des neutralen Oels erhalten.

Bei einem anderen Versuche wurde das Rohr 25 Stunden auf 140—150° erhitzt; es zeigte sich ein bedeutenderer Druck beim Oeffnen desselben als bei den vorübergehenden Versuchen. Erhalten wurden auf 2.9 g Butylzimmtsäure und 0.7 g Zimmtsäure.

Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und normales Natriumcapronat.

Das Rohr enthielt die Substanzen im molekularen Verhältniss und wurde 300 Stdn. auf 100° erhitzt; angewendet: 5 g Aldehyd. Nach der Verarbeitung des Reactionsproductes wurden 1.8 g Butylzimmtsäure und 1 g Zimmtsäure erhalten, neben 2.4 g eines braunen, von 175—220° unter 17 mm Druck siedenden Oels.

Der gleiche Versuch, mit dem Unterschied, dass das Rohr 68 Stdn. auf 118° erhitzt wurde, ergab 1.2 g Zimmtsäure und 2 g Butylzimmtsäure.

Durch 25-stündiges Erhitzen von einem ganz ähnlich vorbereiteten Rohr auf 140—150° entstanden auf 1 g Zimmtsäure 2 g Butylzimmtsäure.

**Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und
Natriumisobutylacetat.**

Die Körper (im molekularen Verhältnisse) wurden im zugeschmolzenen Rohr zunächst 100 Stdn. auf 100°, dann 130 Stdn. auf 108° erhitzt. Das Reactionsproduct enthielt Zimmtsäure und Isobutylzimmtsäure, und zwar annähernd 2 Th. ersterer auf 3 Th. letzterer Säure. Nach mehrfacher Umkrystallisation der Isobutylzimmtsäure aus verdünntem Alkohol schmolz dieselbe bei 73°.

0.128 g Subst.: 0.3591 g CO₂, 0.0842 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₂. Ber. C 76.45, H 7.86.

Gef. » 76.48, » 8.17.

Die Säure bildet glänzende, flache Nadeln, die spärlich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löslich sind und von den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte leicht aufgenommen werden.

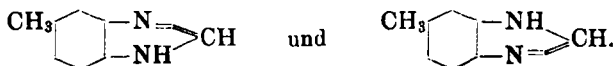
Tufts College, Mass., U. S. A.

148. Otto Fischer: Ueber Benz- und Napht-Imidazole.

(Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 1. April 1901.)

Seit meinen früheren Publicationen¹⁾ über die Imidazole sind noch eine Reihe von Versuchen angestellt worden, die den Zweck hatten, weitere Einblicke in die Constitution dieser grossen Körperklasse zu gewinnen. Zunächst ist es sehr auffallend, dass bei der Einwirkung von aliphatischen Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure etc. auf substituirte Orthodiamine wie Toluyldiamine, Naphtyldiamine etc. niemals Isomere beobachtet wurden, obschon die verschiedene Lagerung der doppelten Bindung zwischen den μ -Kohlenstoff und den beiden Stickstoffatomen solche voraussetzen lässt. So sollte man z. B. aus 1.3.4-Toluyldiamin und Ameisensäure folgende Stellungsisomere erwarten:



Es ist nun bemerkenswerth, dass die Entstehung derartiger Isomerer bei der Einwirkung von Carbonsäuren auf *o*-Diamine niemals beobachtet wurde. Wenigstens ist dabei bisher nur ein Derivat von bestimmter Lagerung der doppelten Bindung im Imidazolkern gewonnen worden, obschon Abkömmlinge beider Isomerer existiren.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1312 [1899]; 26, 201 [1893]; 25, 2714, 2826 [1892]; 22, 644 [1889].