

### 341. O. Doebner und A. Wolff: Zur Kenntniss der Sorbinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 19. December 1900.)

Nachdem die Synthese<sup>1)</sup> der Sorbinsäure,  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$ , aus Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin die Darstellung derselben in grösserer Menge ermöglicht hat, ist eine Reihe von Derivaten der genannten Säure untersucht worden, über welche zum Theil bereits kurze Notizen von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> vorliegen.

Der Sorbinsäureäthylester,  $\text{C}_5\text{H}_7.\text{COOC}_2\text{H}_5$ , wurde von A. W. Hofmann durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die äthylalkoholische Lösung der Sorbinsäure dargestellt; er entsteht noch reichlicher durch Eintragen des Sorbinsäurechlorids in die doppelte Menge absoluten Alkohols unter Eiskühlung und nachherige Behandlung mit Soda und Eiswasser. Die Eigenschaften des Esters — farbloses, bei  $195.5^\circ$  siedendes Oel von aromatischem Geruch — sind von A. W. Hofmann beschrieben.

Der Sorbinsäuremethylester,  $\text{C}_5\text{H}_7.\text{COOCH}_3$ , aus Sorbinsäurechlorid und Methylalkohol dargestellt, ist eine farblose, anisartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.  $174^\circ$  unter gewöhnlichem Druck, von  $70^\circ$  bei 20 mm Druck. In einer Kältemischung erstarrt der Methylester zu farblosen, fettartig glänzenden Blättern, welche bei etwa  $+5^\circ$  schmelzen.

0.2032 g Sbst.: 0.4950 g  $\text{CO}_2$ , 0.1484 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1622 g Sbst.: 0.3928 g  $\text{CO}_2$ , 0.1224 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 66.66, H 7.98.

Gef. » 66.48, 66.02, » 8.11, 8.38.

Sorbylchlorid,  $\text{C}_5\text{H}_7.\text{COCl}$  wird am Besten nach folgender Methode gewonnen: 1 Theil Sorbinsäure (10 g) und 2 Theile Phosphor-pentachlorid (20 g) werden in einem Porzellanmörser zusammengerieben, wobei unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff ein flüssiges Reactionsproduct entsteht, welches unter vermindertem Druck (20 mm) fractionirt wird. Zunächst geht Phosphoroxychlorid über, zwischen  $70$  und  $80^\circ$  nahezu reines Sorbylchlorid, welches nach nochmaliger Fractionirung bei 15 mm Druck constant bei  $78^\circ$  destillirt. Die Ausbeute beträgt 80–85 pCt. der angewandten Sorbinsäure. Das Sorbylchlorid bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche in Berührung mit Wasser sich sofort wieder zu Sorbinsäure umsetzt.

<sup>1)</sup> Doebner, diese Berichte 33, 2140 [1900].

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 110, 137 [1859].

Die Chlorbestimmung, nach Carius ausgeführt, ergab:

0.3943 g Sbst.: 0.4312 g AgCl.

$C_6H_7OCl$ . Ber. Cl 27.20. Gef. Cl 27.05.

Sorbamid,  $C_5H_7.CO.NH_2$ . Trägt man Sorbylchlorid tropfenweise unter Eiskühlung in wässrige, concentrirte Ammoniaklösung unter Umrühren ein, so scheidet sich das Sorbamid sofort aus. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in derberen Krystallen vom Schmp. 168°.

0.2142 g Sbst.: 0.5064 g  $CO_2$ , 0.1665 g  $H_2O$ . — 0.2034 g Sbst.: 24 ccm N (22.5°, 761.5 mm).

$C_5H_9NO$ . Ber. C 64.86, H 8.10, N 12.61.

Gef. » 64.47, » 8.63, » 13.33.

Sorbanilid,  $C_5H_7.CO.NH.C_6H_5$ , wird durch Eintragen von Sorbylchlorid in überschüssiges Anilin erhalten. Nach dem Erkalten des Reactionsproductes wird das Anilin durch Salzsäure entfernt, das Anilid scheidet sich reichlich aus. Dasselbe krystallisirt aus etwa gleichen Theilen Alkohol und Wasser in glänzenden Schuppen vom Schmp. 153°.

0.2246 g Sbst.: 0.6364 g  $CO_2$ , 0.1502 g  $H_2O$ . — 0.2162 g Sbst.: 15 ccm N (24°, 764 mm). — 0.2037 g Sbst.: 14 ccm N (21.2°, 764.5 mm).

$C_{12}H_{13}NO$ . Ber. C 77.00, H 6.95, N 7.48.

Gef. » 77.27, » 7.43, » 7.86, 7.90.

Sorbonitril,  $C_5H_7.CN$ , wird gewonnen durch Erwärmen des Sorbamins (2 Theile) mit Phosphorsäureanhydrid (1 Theil) im Oelbad bis auf 150° im Fractionirkolben. Nachdem die mit Aufschäumen verbundene Reaction beendet ist, wird das Nitril im Vacuum überdestillirt. Es bildet ein farbloses Oel von eigenartigem, an Zimmtöl erinnernden Geruch und siedet bei 20 mm Druck bei 72°.

0.3004 g Sbst.: 0.8516 g  $CO_2$ , 0.2156 g  $H_2O$ . — 1.3874 g Sbst.: 0.2550 g  $NH_3$  0.2100 g N (nach Kjeldahl).

$C_5H_7N$ . Ber. C 77.41, H 7.52, N 15.05.

Gef. » 77.31, » 7.97, » 15.13.

Sorbinsäure-Aethylketon,  $C_5H_7.CO.C_2H_5$ , wurde nach der Methode von Freund<sup>1)</sup> aus Sorbylchlorid und Zinkäthyl dargestellt. Eine tubulirte, geräumige Torte, mit Tropftrichter und einem, dem aufwärts gerichteten Hals sich anschliessenden Rückflusskühler versehen, wurde mit Kohlensäure gefüllt und mit Zinkäthyl (10 g) beschickt, sodann aus dem Tropftrichter Sorbylchlorid (10 g) unter Eiskühlung sehr langsam zugegeben. Die Reaction ist sehr heftig und mit lebhaftem Anfallen verbunden. Nach beendeter Einwirkung wurde das dunkelrothe, syrupöse Reactionsproduct sofort mit Wasser ( $\frac{1}{2}$  Liter) vermischt und durch einen Wasserdampfstrom das ge-

<sup>1)</sup> Freund, Ann. d. Chem. 118, 1 [1861].

bildete Keton überdestillirt; das Keton, welches als hellgelbes Oel übergeht, ist in Wasser etwas löslich, wurde daher durch Kochsalz aus dem Destillat völlig abgeschieden und mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und sodann fractionirt. Das Keton geht bei 26 mm Druck bei 90—95° über als hellgelbes Oel von aromatischem Geruch.

0.1454 g Sbst.: 0.4141 g CO<sub>2</sub>, 0.1286 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 77.42, H 9.67.

Gef. » 77.68, » 9.82.

### 342. Hermann Bach: Ueber Einwirkung des Aldehydcollidins auf substituirte aromatische Aldehyde.

#### Ein Beitrag zur Kenntniss des Phenyl- $\alpha$ -Picolylalkins.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

[Eingegangen am 26. Juni 1901.]

Seit Ladenburg's Synthese des Coniins durch Condensation von  $\alpha$ -Picolin mit Acetaldehyd zu  $\alpha$ -Allylpyridin und Reduction desselben zu Coniin erhielten Condensationen von Pyridinbasen mit Aldehyden ein actuelles Interesse, und es wurden von Ladenburg und seinen Schülern viele neue Alkaloide auf diesem Wege dargestellt. Diese Condensationsreactionen können in zweierlei Weise verlaufen. Entweder tritt ein Molekül der Pyridinbase mit einem Molekül Aldehyd unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zusammen, wie im Falle des  $\alpha$ -Allylpyridins, oder aber, es wird kein Wasser abgespalten, und die Reaction erfolgt im Sinne der Formel:



wo B die Base, R den Rest des Aldehydmoleküls bedeutet. Die unter Wasseraustritt entstandenen Basen werden nach dem von Baurath<sup>1)</sup> zuerst dargestellten  $\alpha$ -Stilbazol, im allgemeinen als Stilbazole die ohne Wasseraustritt entstandenen nach einem Vorschlag von Ladenburg<sup>2)</sup> als Alkine bezeichnet. Die Bedingungen, unter welchen die Reaction in der einen oder der anderen Weise verläuft, lassen sich im allgemeinen folgendermaassen zusammenfassen: Beim Erhitzen von molekularen Mengen einer in  $\alpha$ -Stellung methyilirten Pyridinbase (denn diese Gruppe besitzt vorzugsweise die Eignung zu Condensationen mit der Aldehydgruppe) mit einem Aldehyd im Einschmelzrohr auf hohe, zwischen 180—250° variirende Temperatur tritt die Conden-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2719 [1887]; 21, 818 [1888].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 2406 [1881].