

474. C. N. Riiber:

## Ueber die beiden isomeren Hydrocinnamyliden-malonsäuren.

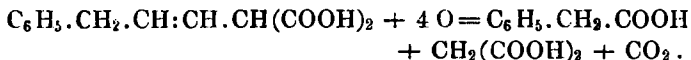
(Eingegangen am 8. Juli 1904.)

Die Cinnamylidenmalonsäure,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(COOH)_2$ , enthält zwei conjugirte Doppelbindungen. Sie sollte daher nach der Theorie von J. Thiele<sup>1)</sup> bei Additionsreactionen die Addenden in den Stellungen 1.4 aufnehmen. Thiele und Meisenheimer<sup>2)</sup> haben jedoch selbst gefunden, dass der Ester dieser Säure Cyanwasserstoff in der Stellung 1.2 addirt. Später fand ich, dass durch die polymerisirende Wirkung des Lichtes die Doppelbindung 3.4 aufgehoben wird<sup>3)</sup>. Neuerdings hat W. Hinrichsen<sup>4)</sup> gefunden, dass der genannte Ester Brom ebenfalls in den Stellungen 3.4 aufnimmt, sodann stellte P. E. Kohler<sup>5)</sup> fest, dass saure Sulfite in Stellung 1.2 addirt werden.

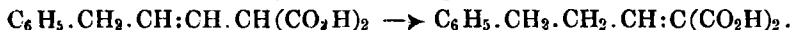
Bei der Reduction der Cinnamylidenmalonsäure mit Natriumamalgam werden, wie bereits Thiele und Meisenheimer<sup>6)</sup> mitgetheilt haben, leicht zwei Wasserstoffatome aufgenommen. In der erwähnten Abhandlung bezeichnen die genannten Autoren diese Säure als 1.4-Hydrocinnamylidenmalonsäure, ohne Gründe für ihre Auffassung anzugeben.

Da nun, wie oben zusammengestellt wurde, bei der Cinnamylidenmalonsäure in allen Fällen, in denen ein directer Constitutionsnachweis geführt wurde, die Thiele'sche Regel nicht befolgt worden ist, erschien es mir nicht unangebracht, auch die Constitution der bei der Reduction gebildeten Hydrocinnamylidenmalonsäure durch eine oxydative Spaltung zu beweisen.

Da aber alle Oxydationsversuche bei der freien Säure nicht zum Ziele führten, stellte ich ihren Ester aus dem Silbersalze dar. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die alkoholische Lösung dieses Esters gelang es mir dann, die Säure in Phenylelessigsäure und Malonsäure zu spalten. Dadurch ist die Constitution der Säure als 1.4-Hydrosäure bewiesen.



Von den Eigenschaften der Hydrocinnamylidenmalonsäure ist die auffallendste die, dass sie durch Verschiebung der doppelten Bindung sehr leicht in die 3.4-Hydrosäure übergeht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 306, 87 u. f.<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 306, 247.<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2411 [1902].<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 1125 [1904].<sup>5)</sup> Chem. Centralbl. 1904, I, 1080.<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 306, 259.

Auch wenn man die Säure in einem zugeschmolzenem Rohre aufbewahrt, verändert sie sich langsam in der angegebenen Weise. Es wird dabei gleichzeitig Kohlensäure abgespalten, und das Endproduct der Reaction ist Hydrocinnamylidenessigsäure. Viel rascher vollzieht sich diese Umlagerung, wenn die Luftfeuchtigkeit freien Zutritt hat. Thiele und Meisenheimer haben die gleiche Verschiebung der Doppelbindung durch Kochen der Säure mit Natronlauge bewirken können (ähnlich der Fittig'schen Reaction). Diese Methode eignet sich aber für präparative Darstellungen weniger, weil dabei starke Verharzungen auftreten. Man gewinnt aber die umgelagerte Säure leicht und ganz rein, wenn man die 1.4-Säure mit concentrirter Salzsäure stehen lässt: nach ein paar Wochen ist alsdann die Umlagerung vollständig.

Auch beim Kochen der ursprünglichen Hydrosäure mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie mit Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien u. dergl. tritt diese Verschiebung der Doppelbindung ein. Besonders bemerkenswerth ist die Umlagerung durch mehrstündiges Kochen mit absolut trockenem Benzol; hier ist ja die Umlagerung durch Aufnahme von Wasser und Wiederabspaltung desselben, womit man öfter diese Verschiebung zu erklären sucht, ausgeschlossen.

Dass die durch Umlagerung entstandene Säure wirklich eine 3.4-Dihydrocinnamylidenmalonsäure ist, geht wieder aus der Oxydation mit Kaliumpermanganat hervor; denn in diesem Falle sind die Endproducte der Oxydation Hydrozimmtsäure und Oxalsäure, die in reichlichen Mengen erhalten wurden.

Beim Kochen der beiden Hydrosäuren mit verschiedenen Lösungsmitteln kann man eine langsame Abspaltung von Kohlensäure wahrnehmen, unter Bildung von Hydrocinnamylidenessigsäure. Dieselbe Abspaltung kann man durch Erhitzen der Säuren mit Pyridin, Chinolin und ähnlichen Substanzen bewirken, wie auch durch trockne Destillation unter stark vermindertem Druck. Ueber das eigenthümliche Verhalten der Säuren hierbei, hoffe ich bald berichten zu können.

### Experimentelles.

Darstellung der 1.4-Hydrocinnamyliden-malonsäure. Thiele und Meisenheimer<sup>1)</sup> führten die Reduction durch Natriumamalgam bei 0° aus, während sie stetig Kohlensäure durch die Reactionsflüssigkeit durchleiteten, offenbar um die Bildung der isomeren Säure zu verhindern. Man kann jedoch die Reduction zur gewünschten Säure, ohne diese Vorsichtsmaassregeln, einfach, schnell und mit vorzüglicher Ausbeute in folgender Weise ausführen: 50 g Cinnamyliden-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 306, 259.

malonsäure werden in Natronlauge gelöst; dann wird in einem Scheidetrichter mit Wasser auf 300 ccm aufgefüllt, portionsweise 3-procentiges Natriumamalgam zugegeben und damit bei 30—35° geschüttelt, bis eine angesäuerte Probe eine rein weisse Säure ausscheidet, was nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde der Fall ist. Das Quecksilber wird nun abgelassen und die Flüssigkeit in Eis abgekühlt; dann fällt man die Hydrocinnamylidenmalonsäure durch Zusatz von rauchender Salzsäure in mässigem Ueberschuss aus. Nach weiterer viertelstündiger Abkühlung in Eis wird der Säurebrei auf ein Büchner'sches Filter gebracht, mit ein wenig Wasser ausgewaschen, abgepresst und in einem Vacuumexsiccator über Natronkalk vollständig getrocknet. Die Säure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform in weissen, seiden-glänzenden Blättchen gewonnen, die bei raschem Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung bei 112° schmelzen.

0.1803 g Sbst.: 0.4310 g CO<sub>2</sub>, 0.0897 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.42, H 5.51.

Gef. » 65.20, » 5.58.

Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich; in siedendem Chloroform und Benzol löslich, dagegen in Schwefelkohlenstoff kaum löslich und in Ligroin unlöslich.

Darstellung des Silbersalzes. 15 g der Säure wurden mit Natronlauge neutralisirt, zu 300 ccm verdünnt und ein wenig mehr als die berechnete Menge Silbernitrat in 10-procentiger Lösung zugesetzt. Der weisse, flockige Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ausbeute 28.2 g.

0.1903 g Sbst.: 0.0948 g Ag.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 49.73. Gef. Ag 49.80.

Darstellung des Methylesters. Die allgemeine Methode, die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäure zu behandeln, empfiehlt sich in diesem Fall nicht, weil eine Verschiebung der doppelten Bindung zu befürchten ist. Deshalb wurde das Silbersalz als Ausgangssubstanz gewählt.

28.2 g des fein gepulverten Silbersalzes wurden in 250 ccm absolutem Alkohol vertheilt und 25 g Methyljodid zugesetzt; dann wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Rückfluss gekocht, das gebildete Silberjodid abfiltrirt und der Aether durch Abdestilliren und Stehenlassen in Vacuumexsiccator über Paraffin entfernt. Ausbeute 15 g.

Der Ester lässt sich unter mässiger Zersetzung (Kohlensäureabspaltung) bei 12 mm Druck destilliren; er siedet unter diesem Druck bei 187°. Wenn man einen viel geringeren Druck verwendet und die Spuren der abgespaltenen Kohlensäure in einem vorgelegten, mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllten, stark abgekühlten Rohr aufnimmt,

kann man den Ester fast ohne Zersetzung destilliren; Sdp.  $123^{\circ}$  bei 0.16 mm Druck.

0.1869 g Sbst.: 0.4601 g  $\text{CO}_2$ , 0.1125 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 67.70, H 6.51.

Gef. » 67.14, » 6.75.

Oxydation des Esters. 11 g Ester wurden in 400 ccm absolutem Alkohol gelöst und bei  $15-17^{\circ}$  unter mechanischem Rühren tropfenweise 300 ccm 5-procentiger Kaliumpermanganatlösung zufließen gelassen, das gebildete Mangansuperoxyd abfiltrirt, zum Filtrat etwas Natriumcarbonat zugesetzt und ausgeäthert; dadurch wurde ca. 1 g indifferenten Substanz ausgezogen, die stark nach Phenylacetaldehyd roch. Das Filtrat wurde nun eingeeengt, angesäuert und ausgeäthert, wodurch 6.9 g Säure erhalten wurden. Davon waren 2.1 g in Wasser löslich, aber in Benzol unlöslich; sie erwiesen sich als ein Gemisch von Malonsäure und Oxalsäure.

Die Malonsäure wurde in der Weise nachgewiesen, dass sie in Cinnamylidenmalonsäure übergeführt wurde. Zu diesem Zwecke wurde das genannte Säuregemisch mit ein paar Tropfen Zimmtaldehyd und Chinolin verrieben und der gebildete Brei einen Tag sich selbst überlassen. Nach Aufnehmen in Sodalösung, Filtriren und Ansäuern schied sich die Cinnamylidenmalonsäure in gelben Flocken aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, in den bekannten, glänzenden, goldgelben Nadeln gewonnen wurden. Schmp.  $208^{\circ}$  unter Kohlensäureabgabe. Die Malonsäure wurde auch durch die starke Fluorescenzbildung mit Essigsäureanhydrid erkannt<sup>1)</sup>. Diejenigen Säuren, welche in Benzol löslich waren (4.8 g), wurden mit Ligroin ausgezogen; nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels hinterblieb ein krystallinischer Rückstand (0.7 g), welcher wesentlich aus Phenylelessigsäure bestand. Nach dem Umkrystallisiren schmolz nämlich die Säure bei  $76^{\circ}$ , sie änderte auch ihren Schmelzpunkt durch Vermischen mit in gewöhnlicher Weise dargestellter Phenylelessigsäure nicht. Die Analyse des Silbersalzes gab folgendes Resultat:

0.1014 g Sbst.: 0.0454 g Ag.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$ . Ber. Ag 44.42. Gef. Ag 44.78.

Darstellung der 3.4-Hydrocinnamylidenmalonsäure. Die 1.4-Hydrocinnamylidenmalonsäure (Schmp.  $112^{\circ}$ ) wurde mit so viel rauchender Salzsäure vermischt, dass ein dünner Brei entstand, und dann einen Monat bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man verdünnt darauf mit etwas Wasser, filtrirt, trocknet den Rückstand auf Thon und im Vacuumexsiccator über Natronkalk. Das so gewonnene Pro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2030 [1889].

duct hat schon den richtigen Schmp.  $124^{\circ}$ , und wird durch Umkry-  
stallisiren aus Benzol in kleinen, farblosen Nadelbündeln gewonnen.

0.1803 g Sbst.: 0.4325 g  $\text{CO}_2$ , 0.0898 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 65.42, H 5.51.

Gef. » 65.42, » 5.58.

Wie die 1.4-Hydrosäure löst auch diese Säure sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton. In Schwefelkohlenstoff ist sie ebenfalls kaum löslich und in Ligroin unlöslich. Dagegen unterscheidet sie sich von der genannten Säure durch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol.

Oxydation der 3.4-Hydrocinnamyliden-malonsäure (Schmp.  $124^{\circ}$ ). 5 g der Säure wurden mit Sodalösung übersättigt, zu 500 ccm verdünnt und bei  $3^{\circ}$  tropfenweise unter mechanischem Rühren 250 ccm einer 4-procentigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Das gebildete Mangansuperoxyd wurde abfiltrirt und das Filtrat in bekannter Weise behandelt. Erhalten wurden 2.5 g in Ligroin löslicher Substanz, welche aus fast reiner Hydrozimmersäure bestand (Schmp.  $48^{\circ}$ ).

0.1800 g Sbst.: 0.4734 g  $\text{CO}_2$ , 0.1095 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 71.95, H 6.73.

Gef. » 71.73, » 6.82.

Ausserdem wurden aus dem Reaktionsgemisch reichliche Mengen Oxalsäure isolirt, dagegen war Malonsäure nicht nachweisbar.

Einige dieser Untersuchungen wurden schon vor ein paar Jahren im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt, und ich will an dieser Stelle nicht verfehlen, für das liebenswürdige Entgegenkommen von seiten des Hrn. Prof. Dr. C. Liebermann während meines dortigen Aufenthaltes meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Die meisten Versuche dieser Arbeit wurden jedoch im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Christiania, Juli 1904.

**475. E. Erlenmeyer jun.: Ueber den Reactionsmechanismus bei der Umlagerung der  $\beta, \gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Hydroxysäuren in die isomeren  $\gamma$ -Ketonsäuren.**

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> habe ich den Beweis erbracht, dass bei der Umlagerung der  $\beta, \gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Hydroxysäuren in die  $\gamma$ -Ketonsäuren als erstes Umwandlungsproduct ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Lacton anzunehmen ist, welches dann über das  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Lacton in die  $\gamma$ -Ketonsäure verwandelt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 919 [1903]; 36, 2523 [1903]; Ann. d. Chem. 333, 205 [1904].