

474. C. N. Riiber:

Ueber die beiden isomeren Hydrocinnamyliden-malonsäuren.

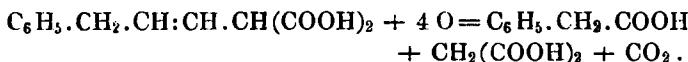
(Eingegangen am 8. Juli 1904.)

Die Cinnamylidenmalonsäure, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot C(COOH)_2$, enthält zwei conjugirte Doppelbindungen. Sie sollte daher nach der Theorie von J. Thiele¹⁾ bei Additionsreactionen die Addenden in den Stellungen 1.4 aufnehmen. Thiele und Meisenheimer²⁾ 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 wird³⁾. Neuerdings hat W. Hinrichsen⁴⁾ gefunden, dass der genannte Ester Brom ebenfalls in den Stellungen 3.4 aufnimmt, sodann stellte P. E. Kohler⁵⁾ fest, dass saure Sulfite in Stellung 1.2 addirt werden.

Bei der Reduction der Cinnamylidenmalonsäure mit Natriumamalgam werden, wie bereits Thiele und Meisenheimer⁶⁾ 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 direchter 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 Phenylessigsäure 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



¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 87 u. f.

²⁾ Ann. d. Chem. 306, 247.

³⁾ Diese Berichte 35, 2411 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 1125 [1904].

⁵⁾ Chem. Centralbl. 1904, I, 1080.

⁶⁾ 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 mehrstündigtes Kochen mit absolut trocknem 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 Endprodukte der Oxydation Hydrozimtsäure 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 verminderter Druck. Ueber das eigenthümliche Verhalten der Säuren hierbei, hoffe ich bald berichten zu können.

Experimentelles.

Darstellung der 1.4-Hydrocinnamyliden-malonsäure. Thiele und Meisenheimer¹⁾ führten die Reduction durch Natriumamalgam bei 0° aus, während sie stetig Kohlensäure durch die Reaktionsflüssigkeit 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 Ausbente in folgender Weise ausführen: 50 g Cinnamyliden-

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 259.

malonsäure werden in Natronlauge gelöst; dann wird in einem Scheide-trichter mit Wasser auf 300 ccm aufgefüllt, portionsweise 3-prozentiges 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 Hydrocinn-amylidenmalonsäure 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 Vacuum-exsiccator über Natronkalk vollständig getrocknet. Die Säure wird durch Umkristallisiren 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 CO₂, 0.0897 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₄. 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 Schwefel-kohlenstoff kaum löslich und in Ligroin unlöslich.

Darstellung des Silbersalzes. 15 g der Säure wurden mit Natronlauge neutralisiert, zu 300 ccm verdünnt und ein wenig mehr als die berechnete Menge Silbernitrat in 10-prozentiger 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.

C₁₂H₁₀O₄Ag₂. 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 Ausgangsubstanz gewählt.

28.2 g des fein gepulverten Silbersalzes wurden in 250 ccm absolutem Alkohol verheilt 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 (Kohlensäureab-spaltung) 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 Na-tronkalk und Chlorecalcium gefüllten, stark abgekühlten Rohr aufnimmt,

kann man den Ester fast ohne Zersetzung destilliren; Sdp. 123° bei 0.16 mm Druck.

0.1869 g Sbst.: 0.4601 g CO₂, 0.1125 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₄. 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° unter mechanischem Röhren tropfenweise 300 ccm 5-prozentiger Kaliumpermanganatlösung zufliessen gelassen, das gebildete Mangansuperoxyd abfiltrirt, zum Filtrat etwas Natriumcarbonat zugesetzt und ausgeäthert; dadurch wurde ca. 1 g indifferenter Substanz ausgezogen, die stark nach Phenylacetaldehyd roch. Das Filtrat wurde nun eingeengt, 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 umkristallisiert, in den bekannten, glänzenden, goldgelben Nadeln gewonnen wurden. Schmp. 208° unter Kohlensäureabgabe. Die Malonsäure wurde auch durch die starke Fluoreszenzbildung mit Essigsäureanhydrid erkannt¹⁾). 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 Phenylessigsäure bestand. Nach dem Umkristallisiren schmolz nämlich die Säure bei 76°, sie änderte auch ihren Schmelzpunkt durch Vermischen mit in gewöhnlicher Weise dargestellter Phenylessigsäure nicht. Die Analyse des Silbersalzes gab folgendes Resultat:

0.1014 g Sbst.: 0.0454 g Ag.

C₈H₇O₃Ag. Ber. Ag 44.42. Gef. Ag 44.78.

Darstellung der 3.4-Hydrocinnamylidenmalonsäure. Die 1.4-Hydrocinnamylidenmalonsäure (Schmp. 112°) 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 Vacuumexsiccatore über Natronkalk. Das so gewonnene Pro-

¹⁾ Diese Berichte 19, 2030 [1889].

duct hat schon den richtigen Schmp. 124°, und wird durch Umkristallisiren aus Benzol in kleinen, farblosen Nadelbündeln gewonnen.

0.1803 g Sbst.: 0.4825 g CO₂, 0.0898 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. 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°). 5 g der Säure wurden mit Sodalösung übersättigt, zu 500 ccm verdünnt und bei 3° tropfenweise unter mechanischem Röhren 250 ccm einer 4-prozentigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Das gebildete Mangansperoxyd wurde abfiltrirt und das Filtrat in bekannter Weise behandelt. Erhalten wurden 2.5 g in Ligroin löslicher Substanz, welche aus fast reiner Hydrozimmtsäure bestand (Schmp. 48°).

0.1800 g Sbst.: 0.4734 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71.95, H 6.73.

Gef. » 71.73, » 6.82.

Ausserdem wurden aus dem Reactionsgemisch 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 verfehlten, 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 β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren in die isomeren γ -Ketonsäuren.

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich den Beweis erbracht, dass bei der Umlagerung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren in die γ -Ketosäuren als erstes Umwandlungsproduct ein α, β -ungesättigtes Lacton anzunehmen ist, welches dann über das β, γ -ungesättigte Lacton in die γ -Ketosäure verwandelt wird.

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