

Imino-dibenzamid-Kupfer.

2.3 g Imid wurden in Alkohol gelöst, ebenso 1 g Kupferacetat in 150 ccm Alkohol. Bei Zugabe der ersten 10 ccm Acetat entstand dunkle Violettfärbung, später nach Zugabe von ca. 40 ccm Acetat-Lösung fiel ein hellerer Niederschlag aus, der über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0.3103 g Sbst.: 0.0467 g Cu₂S.

(C₁₄H₁₁ON₂)₂Cu. Ber. Cu 12.47. Gef. Cu 12.02.

Das Salz stellt schöne, hellgraubraune Krystalle dar, die sich durch Seidenglanz auszeichnen; es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich in Pyridin mit tiefblauer Farbe; beim Verdunsten des Pyridins krystallisiert es unverändert wieder aus. Beim Kochen mit Wasser, Ammoniak und verdünnter Natronlauge verändert es sich kaum.

Imino-dibenzamid-Nickel wurde in analoger Weise dargestellt.

0.3063 g Sbst.: 0.0448 g NiO. — 0.100 g Sbst.: 10.40 ccm N (22°, 748 mm).

(C₁₄H₁₁ON₂)₂Ni. Ber. Ni 11.62, N 11.13.

Gef. » 11.50, » 11.60.

Das Salz zeichnet sich durch prächtige, hellgelbe Farbe aus, sowie durch große Beständigkeit; in Pyridin löst es sich leicht mit rötlich-gelber Farbe. Auch ein Kobaltsalz konnte dargestellt werden; es fällt als gelber, krystallinischer Stoff aus beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Imids mit Kobaltacetat-Lösung.

514. Adolf Sonn: Die Konstitution des Naringenins.**Phloroglucin-ester von Phenol-carbonsäuren.]**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Königsberg in Pr.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1913.)

Bei der Hydrolyse der Glykoside Phloridzin, Hesperidin, Naringin u. a. mit verdünnten Säuren erhält man neben den leicht löslichen Zuckern schwer lösliche Verbindungen, die beim Kochen mit Kalilauge weiter in Phloroglucin und eine Phenol-carbonsäure gespalten werden. So zerfällt Naringin in Rhamnose und Naringenin, das durch Kalilauge zerlegt wird in Phloroglucin und *p*-Cumarsäure.

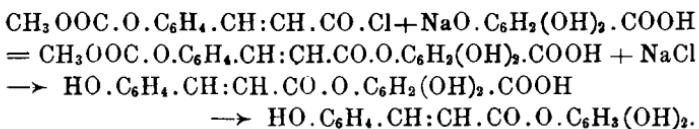
Nach Will¹⁾) sollten nun die beiden Komponenten im Naringenin esterartig miteinander verbunden sein. Für das Phloretin, das

¹⁾ B. 18, 1322 [1885]; 20, 297 [1887].

unlösliche Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse des Phloridzins und des Glycyphyllins, wurde von Michael¹⁾ auch eine esterartige Bindung der Phloretinsäure mit Phloroglucin angenommen, im Gegensatz zu Schiff²⁾, der eine ätherartige Bindung vermutet hatte. Ciamician und Silber³⁾ dagegen, die bei der Acetylierung des Phloretins ein ähnliches Verhalten gefunden hatten wie bei den Ketonen Maclurin und Cotoin, stellten eine Ketonformel auf: $(OH)_2C_6H_2 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. In neuerer Zeit ist schließlich von Tutin⁴⁾ für das Eriodictyol, Homo-eriodictyol und Hesperitin, Verbindungen, die mit dem Naringenin und Phloretin große Ähnlichkeit zeigen, die Ketonstruktur bewiesen. Er erhielt durch vollständige Methylierung der drei Produkte einen und denselben Körper, nämlich 2.4.6-Trimethoxyphenyl-3.4-dimethoxystyryl-keton, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_1(OCH_3)_2$, das synthetisch⁵⁾ aus 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon und Vanillin-methyläther durch fein verteiltes Natrium beim längeren Erhitzen in ätherischer Lösung gewonnen werden konnte.

Danach hält Tutin es auch für sehr wahrscheinlich, daß das Naringenin ein Keton ist, obgleich die Carbonylgruppe, wie auch bei den anderen Körpern, durch die üblichen Keton-Reagenzien nicht nachzuweisen ist.

Durch die Synthese des Phloroglucinesters der *p*-Cumarsäure mit Hilfe der Methode von E. Fischer, esterartige Anhydride von Phenol-carbonsäuren darzustellen, ließ sich die Keton-Struktur des Naringenins indirekt beweisen. Das Chlorid der Carbomethoxy-*p*-cumarsäure wurde mit Phloroglucin-carbonsäure gekuppelt, die Carbomethoxygruppe entfernt und aus dem Didepsid (*p*-Cumaryl-phloroglucin-carbonsäure) durch Erhitzen Koblendioxyd abgespalten:



Das *p*-Cumaryl-phloroglucin erwies sich als nicht identisch mit dem natürlichen Naringenin; außer der Verschiedenheit im Schmelzpunkt und in den Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet es sich sehr wesentlich von dem leicht in schönen Krystallen zu erhaltenen Naturprodukt durch seine undeutliche Krystallform.

¹⁾ B. 27, 2688 [1894].

²⁾ A. 156, 2. ³⁾ B. 27, 1627 [1894]; 28, 1396 [1895].

⁴⁾ Soc. 97, 2054 [1910].

⁵⁾ Tutin und Caton, Soc. 97, 2062 [1910].

In gleicher Weise wie das Cumaryl-phloroglucin habe ich noch den Phloroglucinester der *p*-Oxy-benzoësäure dargestellt.

Das Chlorid der Carbomethoxy-*p*-hydrocumarsäure, das ölig blieb und nicht rein gewonnen wurde, habe ich mit *p*-Phenetidin und Glykokoll gekuppelt. Die Hydro-*p*-cumarsäure kommt im normalen Harn vor¹⁾. Innerlich eingenommen, geht sie größtenteils in *p*-Oxybenzoësäure über²⁾; nach Genuß von hydro-*p*-cumarsaurem Natrium konnte Schotten³⁾ aus dem Harn *p*-Oxy-hippursäure (*p*-Oxybenzursäure, HO.C₆H₄.CO.NH.CH₂.COOH) isolieren. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die Hydro-*p*-cumarsäure sich auch mit Glycin paart, und die Auffindung dieses Kupplungsprodukts könnte durch die Kenntnis der Eigenschaften erleichtert werden.

Carbomethoxy-*p*-cumarsäure, CH₃OOC.O.C₆H₄.CH:CH.COOH.

Für die Darstellung der *p*-Cumarsäure in größerer Menge ist die Bereitung aus *p*-Oxy-benzaldehyd nach der Perkinschen Synthese am geeignetesten. Es ist hierbei nicht nötig, wie Eigel⁴⁾ angibt, die Reaktion unter Druck vorzunehmen; es wird vielmehr ein Gemenge von 20 g *p*-Oxybenzaldehyd, 30 g frisch geschmolzenem Natriumacetat und 40—50 ccm destilliertem Essigsäure-anhydrid 8—10 Stunden auf 175—180° erhitzt. Die Abspaltung des Essigsäurerestes erfolgt leicht durch 1—2-stündiges Kochen mit überschüssiger Lauge. Beim Ansäuern der rot bis rotbraun gefärbten Lösung unter guter Eiskühlung fällt die Säure in schwach gelblichen Kristallen aus. Die Ausbeute beträgt nahezu 80% der Theorie. Für die Weiterverarbeitung kann das Rohprodukt nach dem Auswaschen und Trocknen direkt verwandt werden.

Zu der dunkel gefärbten Lösung von 5 g *p*-Cumarsäure in *n*-Alkali (2 Mol), die in einer Kältemischung bis zum Gefrieren abgekühlt ist, gibt man 3.4 g chlorkohlensaures Methyl (1.2 Mol) hinzu. Bei kräftigem Schütteln verschwindet das Chlorid sehr schnell, und die dunkelbraune Farbe der Lösung schlägt in ein helles Gelbbraun um. Ohne von etwas Ungelöstem zu filtrieren, wird mit verdünnter Säure angesäuert: das Kupplungsprodukt fällt als gallertartiger, steifer Brei aus. Man versetzt mit mehr Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet auf Ton. Zur Reinigung wird es aus etwa 20 Tln. heißem Aceton umkristallisiert (3.8 g). Aus der Mutterlauge lassen sich durch Zusatz von Wasser noch weitere 2 g gewinnen.

0.1577 g Sbst.: 0.3416 g CO₂, 0.0675 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₅ (222.08). Ber. C 59.44, H 4.54.

Gef. » 59.08, » 4.79.

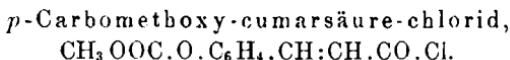
Die Carbomethoxy-*p*-cumarsäure schmilzt bei 198—199° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, nachdem sie schon einige

¹⁾ Baumann, H. 4, 307.

²⁾ E. und H. Salkowski, H. 7, 174 [1882]. ³⁾ H. 7, 23.

⁴⁾ B. 20, 2528 [1887].

Grade vorher zu sintern begonnen hat. Sie krystallisiert in dünnen Prismen, die oft zu Büscheln verwachsen sind; beim langsamen Abkühlen auch in Tafeln. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Essigester, schwer in heißem Äther und Chloroform, gar nicht in Benzol und Ligroin. In heißem Wasser ist sie sehr schwer löslich, fast unlöslich in kaltem; sie krystallisiert aus Wasser in dünnen, biegsamen Nadelchen.



3 g Carbomethoxy-*p*-cumarsäure übergießt man mit 15 ccm trocknem Chloroform und fügt 35 g Phosphorpentachlorid hinzu. Beim Schütteln beginnt die Entwicklung von Salzsäuregas bald bei gewöhnlicher Temperatur, und die Mischung wird dünnflüssiger. Läßt die Reaktion nach, so erwärmt man noch 5 Minuten auf dem Wasserbade. Die klare Lösung wird dann im Vakuum (15 mm) bei nicht zu hoher Temperatur zur Trockne abgedampft. Zur Reinigung krystallisiert man den Rückstand aus 60 ccm heißem Tetrachlorkohlenstoff um. Das Kohlenstofftetrachlorid wird nach dem Absaugen durch Waschen mit trockenem Petroläther verdrängt, das Chlorid im Exsiccator getrocknet.

Für die Analyse wurde eine abgewogene Menge mit überschüssiger Silbernitrat-Lösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zersetzt, nach dem Abkühlen das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium zurücktitriert.

0.2850 g Sbst. verbrauchten 11.77 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₁H₉O₄Cl (240.52). Ber. Cl 14.74. Gef. Cl 14.64.

Das Chlorid schmilzt bei 137—138° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, nachdem schon einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist. Es stellt weiße, seidenglänzende, feine Prismen oder spießförmige Nadeln dar. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Essigester und Aceton, leicht in heißem Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid, ziemlich schwer in heißem Benzol, Ligroin und namentlich Äther. In reinem Zustande ist es recht beständig.



Man fügt zu 1 g Chlorid, das in 10 ccm trockenem Äther suspendiert ist, 1.5 g Anilin (ca. 4 Mol): unter geringer Erwärmung findet die Umsetzung statt. Es wird noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Um alles überschüssige Anilin zu entfernen, verreibt man die Krystallmasse mit verdünnter Salzsäure; etwas beigemengte Säure wird durch Schütteln mit Bicarbonat-Lösung entfernt.

Zur Reinigung krystallisiert man das Anilid aus der 12—15-fachen Menge heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Für die Analyse war bei 100° im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.2012 g Sbst.: 8.6 ccm N (17.4°, 753.5 mm).

$C_{17}H_{15}O_4N$ (297.12). Ber. N 4.72. Gef. N 4.99.

Das Anilid schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 165—166° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit.

Es ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton und wird daraus durch Wasser als alsbald erstarrende Emulsion gefällt. Es löst sich leicht in heißem Essigester und Chloroform, äußerst schwer in Äther und ist so gut wie unlöslich in Benzol und Petroläther. Aus Alkohol krystallisiert es in perlmutterglänzenden, kleinen Blättchen.

Gibt man zu der alkoholischen Lösung wäßrige Natronlauge, so entsteht für einen Augenblick ein Niederschlag, dann fast klare, gelbe Lösung. Man erwärmt kurze Zeit zum Sieden und säuert an: es entsteht eine weiße Emulsion, die sehr rasch erstarrt und sich zu Flocken zusammenballt. Nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol sind es sehr dünne, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 202° zu einer hellbraunen Flüssigkeit schmelzen. Ohne Zweifel ist es das Anilid der *p*-Cumarsäure, $HO.C_6H_4.CH:CH.CO.NH.C_6H_5$.

p-Cumaryl-phloroglucin-carbonsäure,
 $HO.C_6H_4.CH:CH.CO.O.C_6H_2(OH)_2.COOH$.

2 g rohe Phloroglucin-carbonsäure werden mit *n*-Natronlauge übergossen (2 Mol), wobei der größte Teil mit brauner Farbe in Lösung geht. Gibt man dazu 2.5 g *p*-Cumarylchlorid in Acetonlösung unter kräftigem Schütteln, so wird die dunkle Lösung bald gelb und schließlich fast farblos. Es ist dabei auch die Phloroglucin-carbonsäure ganz in Lösung gegangen. Zuweilen scheiden sich auch einige Flocken ab, die Natrium enthalten und wahrscheinlich das Natriumsalz des Kuppelungsprodukts darstellen. Beim Ansäuern trübt sich die Lösung etwas, oder es tritt geringe Abscheidung ein. Gießt man die Lösung in viel Wasser, so entsteht ein voluminöser Krystallbrei, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Die Ausbeute ist sehr gut.

Für die Abspaltung der Carbomethoxy-Gruppe löst man das Rohprodukt in Aceton und fügt etwa 3—4 Mol. *n*-Alkali hinzu; sollte sich dabei etwas Öl abscheiden, so bringt man es durch Zusatz von etwas Wasser wieder in Lösung. Nach 2—3-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die stark gelb gefärbte Lösung mit verdünnter Säure angesäuert und die *p*-Cumaryl-phloroglucin-carbonsäure durch Zusatz von Wasser als dicker, gallertartiger Niederschlag gefällt. Er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Aus 2 g Carbomethoxy-Verbindung erhält man 1.25 g *p*-Cumaryl-phloroglucin-carbonsäure. Zur Reinigung wird aus heißem Wasser (150 Tl.) oder bequemer aus Aceton umkristallisiert.

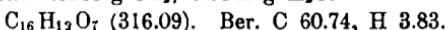
Für die Analyse wurde nochmals aus heißem Wasser umgelöst. Die Säure enthält Krystallwasser; die Gewichtsverluste beim Trocknen bei 100° im Vakuum (14 mm) über Phosphorpentoxyd deuten auf einen Gehalt von 1½ Molekülen.

0.2436 g Sbst. (lufttrocken) verloren 0.0182 g. — 0.4492 g Sbst. verloren 0.0330 g.



Die getrocknete Säure ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1463 g Sbst.: 0.3265 g CO₂, 0.0542 g H₂O.



Gef. » 60.87, » 4.14.

Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Säure gegen 194° (unkorr.) unter lebhaftem Schäumen zu einer rotbraunen Flüssigkeit, nachdem sie sich schon vorher schwach rötlich gefärbt hat. Aus Aceton oder wäßrigem Aceton krystallisiert sie beim langsamen Abkühlen in äußerst dünnen, langen Nadeln. Sie gibt mit Eisenchlorid eine intensive Violettfärbung. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton und fällt daraus auf Zusatz von Wasser als dicker Krystallbrei. Von heißem Essigester wird sie leicht, ziemlich leicht von heißem Äther, so gut wie gar nicht von Petroläther, Benzol und Chloroform aufgenommen.

p-Cumaryl-phloroglucin, HO.C₆H₄.CH:CH.CO.O.C₆H₅(OH)₂.

Die reine, trockne *p*-Cumaryl-phloroglucin-carbonsäure wird in Portionen von 0.3—0.5 g unter verminderterem Druck im Ölbad 10—20° über den Schmelzpunkt erhitzt. Es bildet sich eine stark rote bis rotbraune Schmelze, die in der Kälte zu einer harten Kruste erstarrt. Sie wird in Alkohol gelöst; auf Zusatz von Wasser entsteht eine Emulsion, die erst nach tagelangem Stehen sich als feines Pulver absetzt. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann mit Natriumbicarbonat-Lösung verrieben, filtriert und schließlich mit Wasser gut ausgewaschen: es stellt nach dem Trocknen ein gelb- bis rotbraunes Pulver dar, das keine deutliche krystallinische Struktur zeigt.

0.1703 g Sbst : 0.4172 g CO₂, 0.0715 g H₂O.



Gef. » 66.81, » 4.69.

Wahrscheinlich war das Produkt noch nicht rein; es zeigte auch keinen scharfen Schmelzpunkt: gegen 200° schmolz es zu einer dunklen, zähen Flüssigkeit; das Naringenin schmilzt bei 248°. Es färbt sich in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid braun. In heißem Äther löst es sich ziemlich leicht, äußerst schwer jedoch in Benzol, im Gegensatz zum Naringenin. Aus der Lösung in Äther erhält man es durch Benzol oder Petroläther ziemlich farb-

los; bei der kleinen Menge, die mir noch zur Verfügung stand, gelang es aber auch so nicht, es in gut krystallisierter Form zu erhalten.

Carbomethoxy-p-oxybenzoyl-phloroglucin-carbonsäure,
 $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$.

Das Carbomethoxy-p-oxybenzoylchlorid wurde nach der Vorschrift von E. Fischer¹⁾ und die Phloroglucin-carbonsäure nach Skraup²⁾ aus Phloroglucin und Kaliumbicarbonat dargestellt.

Zu der bis zum Gefrieren abgekühlten Lösung von 9 g Phloroglucin-carbonsäure (Rohprodukt) in 105 ccm *n*-Alkali (2 Mol.) gibt man 10.2 g Carbomethoxy-p-oxybenzoylchlorid in 60 ccm Aceton in 3—4 Portionen unter kräftigem Schütteln. Das Chlorid setzt sich sofort um; es tritt nur wenig Abscheidung eines festen Körpers auf, während bei stärkerer Konzentration der Lösung nach jedesmaligem Zusatz des Chlorids ein Niederschlag entsteht, vermutlich das Natriumsalz des Kupplungsprodukts. Man schüttelt mit überschüssiger, verdünnter Säure kräftig durch: dabei fällt ein Öl aus, das sehr bald zu einer fast farblosen, körnigen Masse erstarrt; sie wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Das Kupplungsprodukt wird ohne weitere Reinigung mit Natronlauge behandelt, um die Carbomethoxy-Gruppe zu entfernen:



Dazu wird es in 100 ccm Aceton in der Kälte gelöst, mit 120 ccm Natronlauge (1.43-*n*) versetzt, und die klare, rötlichbraune Lösung 2 Stunden bei Zimmertemperatur (14°) aufbewahrt. Es ist wichtig, das Produkt zuerst in Aceton zu lösen, da man durch nachträglichen Zusatz von Aceton zu der Natronlauge keine klare Lösung erhält.

Scheidet sich aus dem Aceton-Natronlauge-Gemisch beim Stehen etwas Öl ab, so wird es durch Zusatz von etwas Wasser wieder in Lösung gebracht. Nach dem Ansäuern wird das Verseifungsprodukt durch Zusatz von viel Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Für die Analyse wurden 2 g in etwa 120—150 Tln. heißem Wasser gelöst; bei geringer Abkühlung setzte sich ein Niederschlag, der nicht deutlich krystallinisch war, in kleiner Menge ab; er wurde abfiltriert. Die sich beim weiteren Abkühlen aus dem Filtrat abscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Exsiccator und schließlich im Vakuum (14 mm) über Phosphorpentoxid bei 100° getrocknet.

0.2024 g Sbst.: 0.4320 g CO₂, 0.0667 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₇ (290.08). Ber. C 57.92, H 3.47.

Gef. » 58.21, » 3.68.

Die *p*-Oxybenzoyl-phloroglucin-carbonsäure krystallisiert aus heißem Wasser in dünnen, biegsamen, zu dichten Büscheln ver-

¹⁾ B. 41, 2878 [1908].

²⁾ M. 10, 724 [1889].

einigten Nadeln. Sie schmilzt gegen 215° (unk.) unter lebhaftem Schäumen zu einer braunen Flüssigkeit. In alkoholischer oder wässriger Lösung färbt sie sich mit einem Tropfen Eisenchlorid tief rotviolett. Sie ist leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, so gut wie gar nicht in Petroläther.

p-Oxybenzoyl-phloroglucin, HO.C₆H₄.CO.O.C₆H₃(OH)₂.

1 g der reinen Oxybenzoyl-phloroglucin-carbonsäure wird bei vermindertem Druck kurze Zeit (10 Min.) über den Schmelzpunkt erhitzt. Unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung entsteht eine braune, in der Kälte harte Schmelze; sie wird in Alkohol gelöst, das Oxybenzoyl-phloroglucin durch Zusatz von Wasser in Form von gelblich-weißen Flocken gefällt. Sie werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Natriumbicarbonat-Lösung gut verrieben, wieder abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.

Für die Analyse wurde das Produkt wiederholt mit sehr heißem Wasser ausgekocht. Es schieden sich aus den wässrigen Lösungen fast farblose, dünne, moosartig miteinander verwachsene Nadelchen aus, die getrocknet schwach bräunlich gefärbt waren. Rein weiß erhält man sie aus der ätherischen Lösung durch Petroläther. Getrocknet wurde bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd.

0.1572 g Sbst.: 0.3676 g CO₂, 0.0589 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₅ (246.08). Ber. C 63.40, H 4.09.

Gef. » 63.78, • 4.19.

Das *p*-Oxybenzoyl-phloroglucin schmilzt bei raschem Erhitzen im Capillarrohr bei 218° (unk.) nach vorheriger Sinterung zu einer braunen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Alkohol und Aceton auch in der Kälte, ziemlich leicht in heißem Äther; in Benzol und Ligroin ist es unlöslich. Mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung.

Carbomethoxy-hydro-*p*-cumarsäure,



Die Hydro-*p*-cumarsäure wurde durch Reduktion der *p*-Cumarsäure mit Natriumamalgam unter Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt¹⁾. War die *p*-Cumarsäure rein, so blieb die Lösung nach dem Ansäuern klar; im andren Fall schied sich etwas Harz aus, von dem man abfiltrierte. Die Hydro-*p*-cumarsäure wurde der wässrigen Lösung durch Äther entzogen.

Für die Carbomethoxylierung nach E. Fischer wurde sie nicht weiter gereinigt.

¹⁾ Hlasiwetz, A. 142, 358.

0.1857 g Sbst. (im Vak. über H_2SO_4 getr.): 0.4049 g CO_2 , 0.0912 g H_2O .
 $C_{11}H_{12}O_5$ (224.09). Ber. C 58.90, H 5.40.
 Gef. » 59.47, » 5.49.

Die Carbomethoxy-hydro-*p*-cumarsäure schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 86—87° (unk.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie bildet glänzende, dünne Tafeln. Von den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin wird sie sehr leicht aufgenommen.

Das Chlorid, mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid dargestellt, blieb ölig, und da ich nicht über ein Hochvakuum zur Destillation verfüge, habe ich es nur durch wiederholtes Aufnehmen in Chloroform und Ligroin und Eindampfen im Vakuum (14 mm) sorgfältig vom Phosphoroxychlorid befreit und dann direkt zur Kupplung benutzt.

p-Phenetidid der Carbomethoxy-hydro-*p*-cumarsäure,
 $CH_3OOC.O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_4.OC_6H_5$.

Zu dem Chlorid aus 1 g Carbomethoxy-hydro-*p*-cumarsäure, in Aceton gelöst, gibt man 5 g käufliches Phenetidin in trocknem Äther. Die Umsetzung erfolgt unter geringer Wärmeentwicklung. Man erwärmt noch ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade, saugt ab, wäscht mit Äther, verdünnter Salzsäure und Wasser gut nach, kocht den Niederschlag mit heißem Wasser aus und filtriert. Zur Reinigung wird aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert; man erhält das Produkt in Form von glänzenden, langen Nadeln oder Prismen, die sich bei längerem Stehen mit der Mutterlauge in schwere, derbe Prismen verwandeln.

Für die Analyse war nochmals aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.2094 g Sbst.: 0.5126 g CO_2 , 0.1110 g H_2O .

$C_{19}H_{21}O_5N$ (343.17). Ber. C 66.44, H 6.17.
 Gef. » 66.76, » 5.93.

Das Phenetidid schmilzt bei 142—143° (unk.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es löst sich sehr leicht in heißem Alkohol und Aceton; leicht löslich ist es auch in heißem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Äther, so gut wie unlöslich in Petroläther. Durch Wasser wird es aus der Lösung in Alkohol und Aceton, aus den anderen Lösungsmitteln durch Petroläther gefällt.

Durch kurzes Erwärmen mit schwachem Alkali unter Zusatz von Alkohol wird die Carbomethoxy-Gruppe abgespalten; beim Ansäuern entsteht eine alsbald erstarrende Emulsion. Beim langsamen Abkühlen aus verdünntem Alkohol erhält man schwere, derbe Prismen;

sie schmelzen bei 175—176° (unk.) und stellen zweifellos das Hydro-*p*-cumarsäure-*p*-phenetidid dar: OH.C₆H₄.CH₂.CH₂.CO.NH.C₆H₄.OC₂H₅.

Hydro-*p*-cumaryl-glycin, HO.C₆H₄.CH₂.CH₂.CO.NH.CH₂.COOH.

3 g reine Carbomethoxy-hydro-*p*-cumarsäure verwandelt man durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid; das Phosphoroxychlorid wird möglichst verjagt und das Chlorid in Aceton gelöst. Man gibt das Chlorid und die entsprechende Menge *n*-Alkali zu einer Lösung von 1.25 g Glykokoll in *n*-Alkali (1 Mol.) unter guter Kühlung und schüttelt kräftig durch. Die Lösung trübt sich ein wenig. Nach etwa 5—10 Minuten wird angesäuert: es fällt ein fast farbloses Öl aus. Es wird ausgeäthert, der Äther verdampft, das zurückbleibende Öl mit 40 ccm *n*-Alkali übergossen und die Lösung 3 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Bei dem Ansäuern bleibt die Lösung klar. Sie wird zur Entfernung von etwas zurückgebildeter Säure ausgeäthert, dann mit Soda schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation des Kochsalzes eingedampft. Um Impfkristalle zu erhalten, dampft man einen Teil im Vakuum ganz zur Trockne; beim Ansäuern fällt ein Öl aus, das beim Reiben bald erstarrt. Durch Einimpfen eines Krystals kann man die größere Menge dann direkt zur Abscheidung bringen. Die Ausbeute ist gut.

Zur Reinigung wird aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Der Körper krystallisiert beim Abkühlen in glänzenden, farblosen Prismen; unter dem Mikroskop erkennt man kurze, breite, oft schräg abgeschnittene Prismen oder dicke Tafeln.

0.1828 g Sbst. (bei 100° im Vak. über P₂O₅ getr.): 0.3962 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.1905 g Sbst.: 10.6 ccm N (16.3°, 761.5 mm, über 33% KOH).

C₁₁H₁₃O₄N (223.11). Ber. C 59.16, H 5.87, N 6.29.

Gef. » 59.11, » 6.06, » 6.51.

Das Hydro-*p*-cumaryl-glycin schmilzt bei 179° (unk.) zu einer klaren Flüssigkeit, nachdem eben vorher Sinterung eingetreten ist.

Es ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in heißem Essigester, so gut wie unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther.