

	Berechnet	Gefunden
$\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.542	0.544 g
Ca	0.149	0.150 g

Es ist bemerkenswerth, dass das Carbodiphenylimid nur ein Molekül Cyanwasserstoff zu binden vermag, während man nach seiner symmetrischen Struktur hätte erwarten sollen, dass es im Stande sei zwei Mol. Cyanwasserstoff zu fixiren. Es steht das Verhalten des Carbodiphenylimids gegen Cyanwasserstoff in vollem Einklang mit dem von Claus gefundenen Satze, dass an ein Kohlenstoffatom sich nicht mehr als eine Cyangruppe anzulagern vermag.

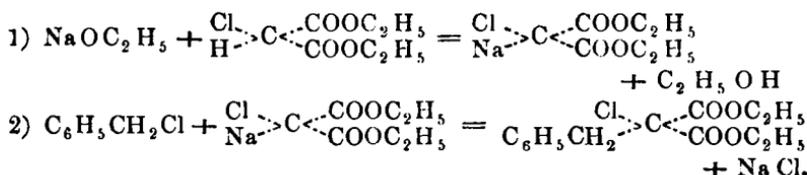
Durch Verbindung von Carbodiphenylimid mit anderen Körpern werden sich voraussichtlich weitere Amidine erhalten lassen; von Weith wurden in dieser Weise schon Guanidinderivate dargestellt. Wir haben jedoch derartige Versuche nicht angestellt, weil sie das Untersuchungsgebiet Wallach's berühren würden.

Giessen, Universitätslaboratorium.

508. M. Conrad: Synthese der Zimmtsäure und Phenylmilchsäure aus Malonsäureester.

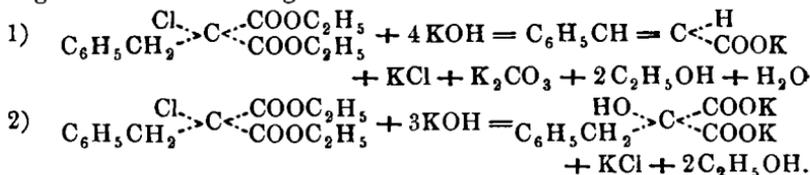
[Mittheilung aus dem chem. Institute der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die weitere Ausbildung der Synthesen mittelst Malonsäureester war es von Belang, das Verhalten des Chlormalonsäureesters zu Natriumäthylat zu studiren und zu sehen, ob es möglich ist, an dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem sich bereits das Chloratom befindet, an Stelle des Wasserstoffs Natrium zu binden. Ich brachte deshalb zu einer gut abgekühlten Lösung von Natriumäthylat in Alkohol eine zur Bildung des Natriumchlormalonsäureesters erforderliche Quantität des bei 222° siedenden Chlormalonsäureesters und prüfte den Eintritt von Natrium in der Weise, dass ich sofort die zur Bildung eines Benzylchlormalonsäureesters nöthige Menge von Benzylchlorid hinzufügte. Als bald trat eine ziemlich heftige Reaktion ein, und nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Umsetzung vollendet. Durch Zusetzen von Wasser wurde aus der Reaktionsmasse ein farbloses Oel abgeschieden, das grösstentheils unzersetzt bei 305° siedete und bei 19° das specifische Gewicht 1.150 besass. Durch die Analyse zeigte sich, dass die so erhaltene Verbindung Benzylchlormalonsäureester war, dessen Entstehungsweise durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Als der Benzylchlormalonsäureester mit Kalilauge zersetzt und das verseifte Produkt mit Salzsäure angesäuert wurde, schied sich eine feste, krystallinische Säure ab, die in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich war, nach mehrmaligem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt bei 132° zeigte und durch die Analyse als Zimmtsäure erkannt wurde.

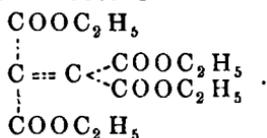
Die von der ausgeschiedenen Zimmtsäure abfiltrirte saure Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, mit Chlorcalcium versetzt und das hierdurch gefällte Calciumsalz angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Es wurde dadurch eine krystallinische Säure gewonnen, die durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser und Aether gereinigt wurde und bei der Analyse die für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ bezeichnete Menge Kohlenstoff und Wasserstoff ergab. Nach ihrer Darstellungsweise und ihrem Verhalten muss sie als Benzylhydroxymalonsäure (Benzyltartronsäure) angesprochen werden. Sie schmilzt bei 143° unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure. Aus dem nach vollkommener Abspaltung der Kohlensäure zurückgebliebenen Syrup wurde durch Kochen seiner wässrig alkoholischen Lösung mit Baryumcarbonat ein schön krystallisirtes, seidenglänzendes Baryumsalz erhalten, dessen Analyse zur Formel des phenylmilchsauren Baryums führte. Die daraus frei gemachte, krystallinische Phenylmilchsäure schmilzt bei 98° und ist sicher identisch mit der von Erlenmeyer ¹⁾ aus Phenyläthylaldehyd und Blausäure dargestellten Phenyl- α -hydroxypropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{---CH(OH)---COOH}$. Die Verseifung des Benzylchlormalonsäureesters geht also im Sinne folgender zwei Gleichungen vor sich:



Bei der Verseifung des Benzylchlormalonsäureesters mit Barytwasser verlaufen ebenfalls die beiden Prozesse nebeneinander, nur mit dem Unterschiede, dass die bei Verseifung mit Kalilauge schon in geringerer Menge auftretende Zimmtsäure hier noch mehr zurücktritt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 303.

Nachdem durch die hier vorläufig in Kürze mitgetheilten Resultate der Beweis der Existenz eines Natriumchloromalonsäureesters erbracht war, suchte ich über das Verhalten dieser Verbindung beim Erwärmen für sich allein Aufklärung zu verschaffen und es gelang mir gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Guthzeit dadurch zu dem Ester einer vierbasischen Säure von der Formel $C_{14}H_{20}O_8$ zu kommen. Derselbe bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche, gut ausgebildete, monokline Prismen, die bei 57° schmelzen und bei 328° unter theilweiser Zersetzung destilliren. Ueber die Zersetzungsprodukte dieses Esters, dem jedenfalls die Formel eines Dicarbondetracarbonsäureesters



zukommt, sollen demnächst weitere Mittheilungen erfolgen.

509. C. A. Bischoff: Synthese drei- und vierbasischer Säuren der Fettsäurereihe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der k. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 20. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung mehrbasischer Säuren hat zuerst M. Conrad¹⁾ den Malonsäureester benutzt, als er Chlorkohlensäureester auf die Mononatriumverbindung des Malonsäureesters einwirken liess. Bei der Verseifung des hierdurch erhaltenen Formyltricarbonsäureesters, $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$, hatte sich kohlenstoffsaures und malonsäures Salz gebildet²⁾. Es war also nicht gelungen, die dreibasische Säure zu isoliren. Anders verhielt sich der von C. Full im hiesigen Laboratorium dargestellte Aethenyltricarbonsäureester,³⁾ $\text{C}_2\text{H}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$, welcher durch Einführen des Restes $\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ des Monochloressigesters in den Malonsäureester gewonnen wurde. Mit wässriger Kalihydratlösung verseift sich der Körper, ohne dass kohlenstoffsaures Salz entsteht, und Full hat aus den Verseifungsprodukten eine bei 159° schmelzende Säure erhalten. Dass diese wirklich eine dreibasische war, hat sich nun, als die Versuche wieder aufgenommen wurden, bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte XII, 752.

²⁾ Diese Berichte XII, 1236.

³⁾ Diese Berichte XII, 752.