

51. C. Liebermann: Zur Bildung von Allosäuren und über Allofurfuracrylsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem habe ich nachgewiesen¹⁾, dass beim Schmelzen der Benzalmalonsäure neben Zimmtsäure auch Allozimmtsäure, die letztere allerdings nur im Betrage von etwa $\frac{1}{17}$ bis $\frac{1}{20}$ der ersteren, entsteht. Die weiteren Versuche mussten auf eine Vermehrung der Ausbeute an Allozimmtsäure gerichtet sein, die theils von einer Erniedrigung der Temperatur während des Kohlensäureabspaltungsprocesses, theils davon erwartet werden konnte, dass es solche Benzalmalonsäure-derivate herzustellen gelingen möchte, bei denen gerade das früher lockere Carboxyl das fester gebundene wäre.

Wenn auch dies Ziel bei der Benzalmalonsäure bisher nicht erreicht worden ist, so mögen doch einige der diesbezüglichen Versuche hier kurz Erwähnung finden, weil einer derselben bei seiner Anwendung auf die Furfuralmalonsäure zu dem gewünschten Resultat führte, und auch die übrigen in anderen Fällen vielleicht noch mit Erfolg Verwendung finden können.

Unter verschiedenen Bedingungen gelingt es, aus der Benzalmalonsäure schon bei relativ niedriger Temperatur Kohlensäure abzuspalten. Nach Auflösen der Säure in $1\frac{1}{2}$ —2 Molekül Anilin tritt Kohlensäureabspaltung bereits bei 120—130° ein und ist für kleinere Mengen (etwa 5 g) in wenigen Minuten beendigt. Die erhaltenen Producte sind complicirter und nicht sehr erfreulicher Art, Allozimmtsäure konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden.

Da dieser Misserfolg vermuthlich der zu grossen Reactionsfähigkeit des Anilins als primärer Base zugeschrieben werden musste, so wurde die Einwirkung des Chinolins versucht. Auch hier verläuft die Kohlensäureentwicklung bei erniedrigter Temperatur. Je 5 g Benzalmalonsäure, die mit $4\frac{1}{2}$ g Chinolin 10 Minuten von 130—170° steigend erhitzt wurden, entwickelten dabei nahezu 1 Molekül Kohlensäure. Die aus dem Reactionsproduct leicht gewinnbare Säure erwies sich als fast reine Zimmtsäure, die nur Spuren von Allosäure erhielt.

Trocknes benzalmalonsaures Ammon gab kein Resultat; ebenso wenig wiederholtes Abdampfen von Benzalmalonsäure mit wässrigem Ammoniak, wobei die Benzalmalonsäure hauptsächlich nach der Richtung in Benzaldehyd zerfällt. Saures benzalmalonsaures Silber und die daraus erhältlichen Benzalmalonestersäuren sind noch nicht genügend durchgeprüft. Mit Uransalzen konnte wenigstens im Lichte der winterlichen Sonne eine Kohlensäureabspaltung in Alkalicarbonatlösungen der Benzalmalonsäure auch nach Monaten nicht erzielt werden, vielmehr blieben die Lösungen unverändert.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1571.

Dagegen erfolgt sehr lebhaft Kohlensäureabspaltung, wenn man Benzalmalonsäure (je 5—10 g) mit ungefähr ihrem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf dem Sandbade kocht. Die Reaction ist in 3—4 Minuten beendet. Nach dem Verjagen des Anhydrids und der Essigsäure auf dem Wasserbade hinterbleibt eine in kohlensaurem Natron unlösliche Krystallmasse, die aus Alkohol sehr schön krystallisirt und bei 132—133° schmilzt. Sie erwies sich ihren Eigenschaften nach, sowie durch die Analyse:

Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$.

Procente: C 77.69, H 5.03.

Gef. » » 77.19, 77.01, » 5.26, 5.13,

und durch ihre Spaltung in Zimmtsäure beim Kochen mit Alkalien als Zimmtsäureanhydrid, das so in sehr guter Ausbeute erhalten wird¹⁾. Um zu erfahren, ob sich hierbei gleichzeitig das Anhydrid der Allozimmtsäure bilde, wurden 35 g Benzalmalonsäure in Antheilen von je 5 g mit je 4 g Essigsäureanhydrid 4 Minuten aufgekocht. Das gesammte Reactionsproduct wurde darauf, um die Anhydride zu spalten, mit überschüssiger verdünnter Natronlauge kurze Zeit gekocht, bis sich Alles klar löste; dann wurden die Säuren ausgefällt, mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung zur Entfernung der Essigsäure mehrfach mit Wasser geschüttelt. Die beim Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Säuren wurden in der für die Trennung von Zimmt- und Allozimmtsäure früher angegebenen Weise behandelt. Hierbei wurde neben der Zimmtsäure auch Allozimmtsäure erhalten. Da die Ausbeute an Allosäure auch hier nur etwa 5 pCt. der Zimmtsäure betrug, so giebt der Process zwar gleich gute Resultate wie das directe Erhitzen der Benzalmalonsäure, gewährt aber vor diesem keine besonderen Vortheile.

Die vorstehenden Versuche waren zum Theil gleichzeitig auf andere Alkylidenmalonsäuren (Cinnamyliden-, Anisal-, Furfuralmalonsäure) ausgedehnt worden. Als so das Essigsäureanhydridverfahren auf Furfuralmalonsäure angewendet wurde, ergab sich auch hier eine ohne tiefgreifende Zerstörung erfolgende Kohlensäureabspaltung. Dies erschien um so willkommener, als die Furfuralmalonsäure, entgegen den Angaben von Marckwald²⁾, nach denen sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, »fast glatt in Kohlensäure und Furfuracrylsäure« zerfallen soll, sich auch bei vorsichtigem Schmelzen sofort tief schwarz

¹⁾ Bei dem für die Darstellung von Zimmtsäureanhydrid aus Zimmtsäure und Essigsäureanhydrid früher von mir empfohlenen Verfahren ist daher ein Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr unnöthig; man erhält das Anhydrid ganz glatt schon bei 5—10 Minuten langem Kochen im offenen Kölbchen.

²⁾ Diese Berichte 21, 1081.

färbt, und dann nur eine äusserst mangelhafte¹⁾ Ausbeute an Furfuracrylsäure liefert.

Zur Darstellung grösserer Mengen Furfuralmalonsäure ist der Weg über den Furfuralmalonsäureester, auf dem Marckwald die Säure zuerst erhalten hat, nicht recht geeignet. Es wurde daher versucht, sie entsprechend den Angaben von Claisen und Crismer für die Darstellung von Benzalmalonsäure zu gewinnen. Dieser Weg ergab sehr gute Resultate, und gestattet, die Furfuralmalonsäure schnell und in beliebiger Menge rein zu gewinnen. Man erwärmt eine Mischung gleicher Gewichtsmengen Furfurol, Malonsäure und Eisessig, die sich in einem geräumigen Kolben befindet, 9—10 Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbad. Stärkere Erwärmung ist zu vermeiden. Der Kolbeninhalt wird dabei allerdings sehr dunkel bis schwarz. Beim Erkalten über Nacht wird eine grosse Menge eines schwarzen grobkristallinischen Rohproducts abgeschieden, das an der Pumpe trockengesaugt und mit Chloroform nachgewaschen wird. Zur Reinigung wird dasselbe in die nöthige Menge bereits siedenden Wassers eingetragen, Blutkohle zugesetzt und möglichst bald siedend durch ein Faltenfilter gegossen. Aus dem Filtrat fällt die Furfuralmalonsäure als ein ganz schwach gelbliches, schweres Krystallpulver soweit aus, dass das Ausäthern der hier abfallenden wässrigen Mutterlaugen wenig lohnt. 150 g Furfurol ergaben so direct 110 g Furfuralmalonsäure, d. i. 40 pCt. der theoretischen Ausbeute, nicht viel weniger als bei der Darstellung von Benzalmalonsäure erhalten wird. Die Ausbeute lässt sich sogar durch Aufarbeitung der schwarzen Mutterlaugen noch weiter vermehren, welche noch 13 g unreine Furfuracrylsäure und 5 g unreine Furfuralmalonsäure lieferte. Doch wird im Allgemeinen diese mühevollere Aufarbeitung der Mutterlaugen nicht lohnen.

Die erst ausgeschiedene Furfuralmalonsäure (110 g) ist so gut wie rein.

Zur Prüfung auf die Reinheit wurde aus der neutralen Ammoniaklösung durch Silbernitrat das Silbersalz gefällt, nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumdunkellexsiccator getrocknet. Das rein weisse Salz ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_4H_3O \cdot CH : C(CO_2 Ag)_2$.

Procente: Ag 54.54.

Gef. » » 54.00.

Die Furfuralmalonsäure schmilzt nicht, wie Marckwald angiebt, bei 187°, sondern unter Schwärzung und Zersetzung gegen 205°.

¹⁾ Ein beiläufiger Versuch ergab aus 3 g Furfuralmalonsäure 0.6 g sehr unreiner Furfuracrylsäure. Ausser Kohlensäure entwickelte sich noch Furfuräthylen (siehe weiter unten).

Aus Wasser krystallisirt sie wasserfrei. Ihre Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen der Benzalmalonsäure sehr, namentlich ist sie auch in warmem Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich, letztere Eigenschaft leistet bei der Trennung der Furfuralmalon- von Furfuracrylsäure gute Dienste.

Behufs der Kohlensäureabspaltung wird Furfuralmalonsäure, am besten je 10 g mit 16 g Essigsäureanhydrid, drei Minuten im Sandbade gekocht. Schüttelt man die erkaltete Lösung zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids gehörig mit Wasser durch, so bleibt ein Oel ungelöst, welches ein Gemisch von Furfur- und Furfuralloacrylsäure und deren Anhydriden ist. Es erwies sich sonderbarerweise nicht als vortheilhaft, bei möglichst niedriger Temperatur weiter zu operiren, vielmehr lässt man beim jetzt folgenden Abneutralisiren der Essig- und übrigen Säuren durch zuerst verdünnte, dann stärkere, zuletzt stark überschüssige Natronlauge der Reactionswärme ruhig ihren Lauf, sofern sie nicht über 60—70° steigt. Nach einiger Zeit ist so gut wie Alles mit schwach bräunlicher Farbe in Lösung gegangen. Nach dem Filtriren und event. Ausäthern kleiner Mengen indifferenten Producte übersättigt man mit Salzsäure, wobei ein Theil roher, bisweilen auch aliohaltiger, Furfuracrylsäure ausfällt; aus den davon abfiltrirten sauren Mutterlaugen wird der Rest derselben nebst der Allosäure durch Ausäthern gewonnen. Je 10 g Furfuralmalonsäure gaben Ausbeuten, die zwischen 5.5 bis 7 g schwankten.

Die zuerst in wechselnder Menge ausfallende Furfuracrylsäure ist leicht zu reinigen, entweder durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser unter Zusatz von Blutkohle, wobei sie in schönen, farblosen, schwerlöslichen Nadeln erhalten wird, oder durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol, in dem sie sich in der Hitze leicht löst (Unterschied von Furfuralmalonsäure), um in der Kälte fast vollständig anzufallen. 10 ccm Benzol enthielten bei 19° nur 0.114 g Säure, 77 Th. Benzol lösen also 1 Th. Säure.

Aus dieser Lösung wird durch das mehrfache Volumen Ligoïn noch ein grosser Theil der Säure gefällt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 141° (Baeyer¹⁾ 135°, Jaffé & Cohn²⁾ 140°). Wenn Marekwald³⁾ angiebt, dass die Furfuracrylsäure bei ihrem Siedepunkt unzersetzt flüchtig sei, so gilt das nur unter der Einschränkung sehr kleiner Mengen Substanz und sehr schnellen Uebertreibens annähernd; ist die Steighöhe des Siedekügelchens nur einigermaassen beträchtlicher oder destillirt man absichtlich so langsam aus dem Sandbade, dass die Säure in das Siedegefäss zurückfliesst, so geht statt dieser fast Nichts als ein farbloses, leicht bewegliches Oel über, welches nichts weiter als

¹⁾ Diese Berichte 10, 355,

²⁾ Diese Berichte 20, 2316.

³⁾ Diese Berichte 20, 2812.

Furfuräthylen, $C_4H_3O \cdot CH:CH_2$,

ist, das aus der Furfuracrylsäure durch Kohlensäureabspaltung nach der Gleichung:



entsteht. 4 g Furfuracrylsäure gaben so ohne Weiteres 1.1 g Furfuräthylen. Diese leichte Kohlensäureabspaltung ist auch mit der Grund des weitgehenden Zerfalles der Furfuralmalonsäure beim Schmelzen. Aus demselben Grunde ist auch ein eigentlicher Siedepunkt der Furfuracrylsäure schwer anzugeben. Der von Marckwald angegebene, 226° , ist jedenfalls zu niedrig, bei einem von mir angestellten Versuche ging die Säure zwischen 255 — 265° über.

Furfuräthylen¹⁾ ist eine leichtbewegliche farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren Geruch dem des Styrols gleicht. Sie siedet bei 99° . Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff entfärbt Brom durch Addition.

Analyse: Ber. für C_6H_6O .

Procente: C 76.59, H 6.38.

Gef. » » 75.53, » 6.40.

Allofurfuracrylsäure, $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

Es bleibt jetzt noch die Säuremischung zu betrachten übrig, die oben nach dem Abfiltriren der Furfuracrylsäure als in den Ausschüttlungsäther übergehend erwähnt ist.

Dieselbe stellt ein Gemisch wechselnder Mengen von Furfuracrylsäure und Allofurfuracrylsäure dar. Die fernere Trennung beruht darauf, dass, wie bei den entsprechenden Zimmtsäuren, auch hier die Allosäure in Wasser, Benzol und Ligroin viel leichter löslich ist, als die Furfuracrylsäure.

Die Mischung wird zunächst in ihrem etwa 4fachen Gewicht kochenden Benzols gelöst und die Furfuracrylsäure durch Abkühlen zum Auskrystallisiren gebracht. Die Mutterlauge verdünnt man mit ihrem 8—10fachen Volumen unter 70° siedenden Ligroins, lässt einige Stunden stehen und filtrirt dann von Neuem. Aus dem Filtrat erhält man nun durch Abdestilliren oder Verdunsten die Allofurfuracrylsäure. Man reinigt sie, falls sie noch etwas nach Essigsäure (von der Darstellung her) riecht, am besten, indem man sie mit wenig Wasser anschlemmt, abfiltrirt und auf Thon wieder trocknet. Dann wird sie noch ein- oder zweimal in siedendem Ligroin aufgenommen, wobei die letzten Beimischungen von Furfuracrylsäure zurückbleiben oder sich mit den erst auskrystallisirenden Antheilen ausscheiden.

¹⁾ Bisher war nur das Nitroproduct des Furfuräthylens von der Constitution $C_4H_3O \cdot CH:CHNO_2$ bekannt, das auf indirectem Wege erhalten worden ist (siehe diese Berichte 18, 1362).

Zuletzt gewinnt man sie durch Verdunsten des Ligoïns oder Auskrystallisiren aus demselben. Umkrystallisiren aus Wasser liefert die Säure zwar auch in hübschen, äusserst dünnen langgestreckten Blättchen, ist aber weniger rathsam, da die Säure sich dabei etwas verändert.

Aus Ligoïn erhält man die Säure je nach der Verdunstung als krystallinisches Pulver oder in hübschen Nadelchen; beim Verjagen des Ligoïns auf dem Wasserbad als ein Oel, das beim Erkalten sofort freiwillig erstarrt. Der Schmelzpunkt konnte bisher nicht schärfer als $83-87^{\circ}$ erhalten werden; bei 82° beginnt meist eine Sinterung, der Hauptschmelzpunkt liegt bei $86-87^{\circ}$. Die Allosäure ist in Benzol sehr leicht löslich, in 4 Th. und weniger warmem Benzol gelöst, kommt sie beim Erkalten nicht wieder heraus, auch durch Ligoïnzusatz wird sie daraus nicht wieder abgeschieden. In heissem Ligoïn ist sie mässig, in kaltem Ligoïn weniger, aber immerhin noch beträchtlich löslich. In Eisessig oder Alkohol löst sie sich schon in der Kälte sofort, durch Wasser fällt sie in hübschen Nadeln, aber ihrer grösseren Löslichkeit wegen weniger vollständig aus als die Furfuracrylsäure. Die folgenden Analysen der Allofurfuracrylsäure rühren von drei verschiedenen Darstellungen her.

Analyse: Ber. für $C_7H_6O_3$.

Procente: C 60.87, H 4.34.

Gef. » » 60.97, 60.68, 60.71, » 4.49, 4.39, 4.43.

Das Silbersalz fällt wie das der Furfuracrylsäure als weisser krystallinischer Niederschlag, ist aber in Wasser nicht ganz unlöslich. Nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet, ergab es:

Analyse: Ber. für $C_7H_5O_3Ag$.

Procente: Ag 44.08.

Gef. » » 43.85.

Das Ausbeuteverhältniss von Furfuracrylsäure zur Allosäure stellte sich meist ungefähr wie 1 : 1.

Die Reactionen der Allofurfuracrylsäure gleichen im Allgemeinen denen der Furfuracrylsäure. Die alkoholische Lösung giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff entfärbt Brom. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure verharzen sie unter Auftreten derselben Farbenercheinungen wie bei der Furfuracrylsäure. Hierdurch, sowie durch das gleiche unliebsame Verhalten beim Erhitzen mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung sind die von mir bei der Alloximsäure früher angewendeten Umlagerungsmöglichkeiten sehr beschränkt. Bei mit Rückfluss verbundener Destillation zerfällt die Säure wie Furfuracrylsäure. Bei sehr schneller Destillation erhält man ein Destillat, welches in dem angestellten Versuch etwa 2 Theile Furfuracrylsäure auf

1 Theil Allosäure enthielt; die Allosäure lagert sich also dabei zum Theil um, zum Theil geht sie unverändert über. Besser scheint die Umlagerung in Benzollösung bei 170° zu verlaufen. Beim Erwärmen mit analytischem Kali im Wasserbade wird die Lösung der Allosäure schwach gelb, ein Theil derselben war in Furfuracrylsäure übergegangen. Mit der weiteren Untersuchung der Säure bin ich noch beschäftigt.

Auch bei der Cinnamylidenmalonsäure¹⁾ habe ich die Kohlen-säureabspaltung soweit verfolgt, dass ich neben der Cinnamylacryl-säure²⁾ die zugehörige Allosäure in Händen zu haben glaube, worüber ich später zu berichten gedenke. Die Cinnamylidenmalonsäure nimmt auch noch darin mein Interesse in Anspruch, dass diese auffallenderweise stark eigelb gefärbte Säure am Sonnenlicht weiss wird. Doch muss die weitere Untersuchung bis zum Eintritt günstigerer Licht-verhältnisse verschoben werden.

Meinem Assistenten, Hrn. H. Finkenbeiner, sage ich für seine eifrige Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank.
Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

52. C. Liebermann: Ueber die β -Oxalkylbenzylmalonsäuren.

(Eingegangen am 25. Januar.)

In diesen Berichten 26, 1876 habe ich allgemein gezeigt, dass die Alkylidenmalonsäureester mit Leichtigkeit 1 Mol. Natriumalkoholat addiren. Die so aus Benzalmalonsäureester und Natriummethyl- (resp. Aethyl-) Alkoholat entstehenden Verbindungen (l. c.) habe ich jetzt in die freien Säuren übergeführt, über welche ich hier das Nähere mittheilen möchte.

Bezüglich des für die Darstellung dieser Verbindungen benutzten Benzalmalonsäureäthyl- (resp. methyl-) esters möchte ich beiläufig bemerken, dass sowohl der erstere, welchen Claisen und Crismer³⁾ als Oel beschreiben, wie auch der bisher noch nicht bekannte Methyl-ester, wenn sie durch Fractionirung im luftverdünnten Raum gehörig gereinigt sind, bei mässiger Wintertemperatur zu schönen Krystallen erstarren⁴⁾. Der Benzalmalonsäuremethylester, der bei 60 mm Druck

¹⁾ Stuart, Journ. chem. Soc. 49, 365.

²⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. 1877, 388.

³⁾ Ann. d. Chem. 218, 133.

⁴⁾ Das Gleiche gilt für den von Marckwald (diese Berichte 20, 1080) als dickflüssiges Oel beschriebenen Furfuralmalonsäurediäthylester. In reinem Zustande bildet derselbe grosse, wasserklare, schwach gelblich gefärbte Prismen, die bei 41° schmelzen.