

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.

bei 210—215° (uncorr.) siedete, schmilzt bei 41°, der Aethylester bei 27—29°.

β -Methoxybenzylmalonsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot HC(CO_2H)_2$.

β -Methoxybenzylmalonsäuremethylester (l. c.) wird durch 2 bis 3 stündiges Kochen mit Barytwasser (1 Th. Ester, 1.7 Th. krystallisiertes Barythydrat, 15 Th. Wasser) zerlegt. Es scheidet sich dabei nach einiger Zeit ein unlösliches Baryumsalz aus, dessen Menge schliesslich sehr reichlich ist. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Salzsäure versetzt, und die organische Säure ausgeäthert. Um letztere von etwas zurückgebildeter Benzalmalonsäure zu trennen, wurde sie in der Weise von Neuem in das Baryumsalz verwandelt, dass ihre fast neutrale Lösung in Ammoniak mit Chlorbaryum versetzt wurde. Dabei fällt das Baryumsalz der neuen Säure nach einigen Minuten, und dann sehr schnell fast vollständig aus, während das Baryumsalz der Benzalmalonsäure noch nach 15 Stunden gelöst war und erst beim Kochen fällt. Dieses Verhalten bildet einen charakteristischen Unterschied dieser wie der weiter unten beschriebenen Aethoxybenzylmalonsäure von der Benzalmalonsäure und ist für das schon von Claisen und Crismer erhaltene Baryumsalz der Aethoxybenzylmalonsäure auch bereits angegeben.

Methoxybenzylmalonsaures Baryum, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(CO_2)_2Ba + 2H_2O$, erfordert seiner Hygroskopicität wegen vorsichtiges Abwägen. Die exsiccatorrockene Substanz verlör bei 125° 9.02 pCt. Wasser, für obige Formel berechnet 9.11 pCt. Wasser.

Analyse der entwässerten Substanz: Ber. für $(C_{11}H_{10}O_5)_2Ba$.

Procente: Ba 38.16.

Gef. » » 37.92, 37.99.

Die aus diesem Baryumsalz freigemachte und durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Säure bildet ein weisses Krystallpulver, welches in kaltem Wasser mässig, leicht in Alkohol, dagegen in Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr schwer bis unlöslich ist. Ihre ätherische Lösung entfärbt Brom nicht; von ihrer Lösung in Soda wird Kaliumpermanganat nicht ganz momentan, sondern erst nach einigen Augenblicken unter Auftreten des Geruchs nach Bittermandelöl entfärbt.

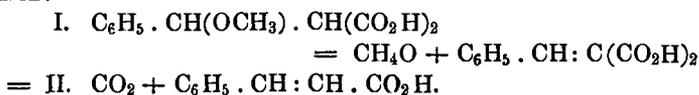
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_5$.

Procente: C 58.98, H 5.36.

Gef. » » 58.76, » 5.39.

Beim Schmelzen zeigt die Säure ein eigenthümliches Verhalten. Gegen 115° schmilzt sie unter heftiger Gasentwicklung, um bald darauf wieder zu erstarren, und dann beim Weitererhitzen von Neuem bei 197° unter starker Kohlensäureentwicklung zu schmelzen. Das Product aus der ersten Schmelzperiode erwies sich als reine Benzalmalonsäure, woraus sich auch die dieser Säure entsprechende zweite

Schmelzpunktperiode erklärt. In der ersten musste sonach Methylalkohol abgespalten sein und der Vorgang in folgenden 2 Phasen verlaufen:



Durch einen in etwas grösserem Maassstabe ausgeführten und quantitativ gehaltenen Versuch wurde die Richtigkeit der Gleichung I bewiesen. Das beim Erhitzen auf 120° erhaltene Destillat liess sich durch seinen niedrigen Siedepunkt, Wasserlöslichkeit und Brennbarkeit leicht als Methylalkohol erkennen; keine Spur Kohlensäure war zugleich mit dem Methylalkohol abgespalten worden und der Gewichtsverlust ergab sich aus der rückständigen Säure zu 14.2 pCt., während die Gleichung 14.3 pCt. verlangt.

Methoxybenzylmalonsäure zerfällt also bei 120° quantitativ in Methylalkohol und Benzalmalonsäure.

Der obigen Bildung der Methoxysäure ganz analog verlief die der Aethoxybenzylmalonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, beim Kochen des Aethoxybenzylmalonsäureesters mit Barytwasser.

Das äthoxybenzylmalonsaure Baryum, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 3 \text{H}_2\text{O}$, zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse und ist daher in derselben Weise vom benzalmalonsauren Baryum unterschieden und trennbar wie das entsprechende Salz der Methoxysäure. Das Krystallwasser entweicht bei 130° noch nicht ganz vollständig wie der gefundene Wasserverlust und der Baryumgehalt im entwässerten Salz zeigen:

Analyse: Berechnet	Procen-te:	H ₂ O	12.64.
Gef.	»	»	11.80.
Ber. für C ₁₂ H ₁₂ O ₅ Ba:	Procen-te:	Ba	36.73.
Gef.	»	»	35.80.

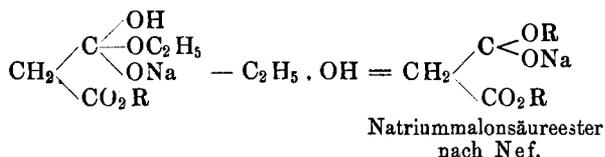
doch schien ein höheres Trocknen wegen der möglichen Spaltung der Verbindung nicht rathsam.

Dies Baryumsalz haben Claisen und Crismer schon auf anderem Wege erhalten, doch vermochten sie die Säure ihrer Angabe nach nicht rein zu gewinnen. Dies gelingt aber nach obiger Reinigung des Baryumsalzes sehr leicht, und die Säure gab scharfe Zahlen:

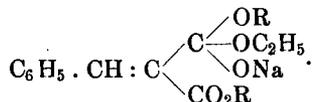
Analyse: Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₅ .	Procen-te:	C	60.50,	H	5.89.
Gef.	»	»	60.30,	»	5.94.

Die Aethoxybenzylmalonsäure verhält sich der vorigen in jeder Beziehung sehr ähnlich; bei 120° zerlegt sie sich quantitativ in Aethylalkohol und Benzalmalonsäure. In ähnlicher Weise zerfallen auch die Ester dieser Säuren.

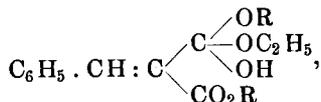
Nachdem die schon früher von mir angenommene Constitution der durch die Addition von Natriumalkoholat an Malonsäureester entstehenden Verbindungen durch die vorstehend beschriebene Isolirung und Constitutionsbestimmung der ihnen zu Grunde liegenden Säuren nochmals bewiesen ist, erscheint es angezeigt, unter diesem Gesichtspunkte etwas näher auf die Formeln einzugehen, welche Nef¹⁾ für die Natriummalonsäure aufgestellt hat, da mir diese durch das Vorstehende widerlegt scheinen. Nef nimmt an, dass aus Malonsäureester und Natriumalkoholat zuerst durch gegenseitige Addition, welche in der Carboxäthylgruppe statthabe, ein labiles Zwischenproduct entstehe, welches durch Wiederabspaltung von Alkohol in folgender Weise Natriummalonsäureester liefere:



Wäre Nef's Formulirung dieses Vorgangs richtig, so müsste, wenn ich recht verstehe, analog der obige aus Benzalmalonsäureester und Natriumalkoholat entstehende Aethoxybenzylnatriummalonsäureester die Constitution erhalten:



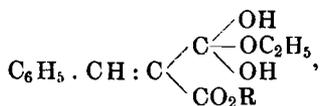
Die Existenz dieser Zwischenform, im Gegensatz zur labilen vorigen, liesse sich allenfalls dadurch verstehen, dass die Labilität, d. h. die Wiederabspaltung von Alkohol hier dadurch aufgehoben ist, dass der zu dem Aethoxyltragenden benachbarte Kohlenstoff kein leicht bewegliches Wasserstoffatom mehr besitzt²⁾. Nach der Zersetzung der Natriumverbindung durch Wasser hätte dann der Aethoxybenzylmalonsäureester die Formel,



¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 68.

²⁾ Dann sollte aber allerdings eigentlich auch jede Carboxyäthylgruppe, die sich an einem Kohlenstoff befindet, welcher selbst kein leicht bewegliches Wasserstoffatom mehr führt, zu einer gleichen Addition von Natriumalkoholat und zur Bildung der Endgruppe $\text{C} \begin{cases} \text{OR} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{ONa} \end{cases}$ befähigt sein, was bisher noch nie nachgewiesen worden ist.

gegen welche schon die Unempfindlichkeit des Esters gegen Bromwasser spricht. Die freie Aethoxybenzylmalonsäure endlich aber würde dann:



d. h. eine Substanz sein, die eigentlich gar keine Säure wäre, die aber sofort freiwillig entweder Wasser abspalten und in Benzalmalonsäureester, oder Alkohol abspalten und in Benzalmalonestersäure übergehen müsste. Da das thatsächliche Verhalten, wie oben gezeigt, ein durchaus anderes ist, das mit der alten Formel des Natriummalonsäureesters vortrefflich zusammenstimmt, so scheint mir hiernach diese beizubehalten, und Nef's Formulirung des Natriummalonsäureesters nicht brauchbar.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

53. C. J. Lintner: Erwiderung.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Die persönlichen Bemerkungen, welche Scheibler und Mittelmeier am Schlusse ihrer Abhandlung »Studien über Stärke«, diese Berichte 26, 2936, gegen mich gerichtet haben, nöthigen mir nachstehende Erwiderung auf:

Den Vorwurf: »das was Scheibler und Mittelmeier früher bewiesen, hätte ich später als eigene Vermuthung geäußert«, weise ich als unbegründet entschieden zurück. Was haben denn Scheibler und Mittelmeier bewiesen? Doch nur, dass ein Dextrin mit Phenylhydrazin ein nicht krystallisirendes, in seiner Zusammensetzung unbestimmtes Osazon und Hydrazon lieferte. In der That, wenn ich mich damals, als ich die Untersuchung des Bierextractes mit Phenylhydrazin in Angriff nahm, jener Beobachtung erinnern hätte, und wenn ich, wie jene Forscher, der Ansicht gewesen wäre, die Amyloïntheorie von Brown und Morris sei durch ihre theoretischen Andeutungen ein für alle Mal abgethan; gewiss, ich hätte meine Versuche als aussichtslos unterlassen. So aber bin ich thatsächlich von dem Gedanken ausgegangen, dass gewisse Amyloïne, sofern sie eine Maltosegruppe enthielten, krystallisirende Osazone bilden könnten. Nicht die Beobachtung von Scheibler und Mittelmeier, sondern jene Thatsachen, durch welche Emil Fischer die chemische Forschung mit einem unschätzbaren Reagens beschenkte, waren es, welche mich zur Anwendung des Phenylhydrazins schreiten