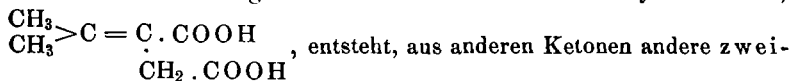


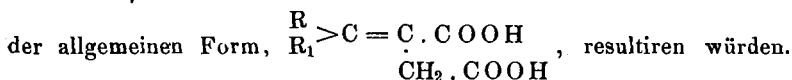
450. Hans Stobbe und Edmund Kloeppel: Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzaldehyd und Bernsteinsäurediäthylester.

(Eingegangen am 9. August.)

Am Schlusse einer Abhandlung unter dem Titel »Eine neue Synthese der Teraconsäure«¹⁾ sprach der Eine von uns die Hoffnung aus, dass auch andere Ketone in derselben Weise mit dem Bernsteinsäureester reagiren würden wie das Aceton, dass also, ebenso wie aus diesen beiden Ingredienzien unter dem Einfluss des Natriumäthylates und unter Abkühlung die Teraconsäure oder Dimethylitaconsäure,

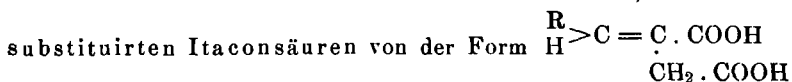


, entsteht, aus anderen Ketonen andere zweifach am γ -Kohlenstoffatom substituirtete Itaconsäuren von



Diese Hoffnung hat sich erfüllt. Es sind diese Versuche vorläufig unter dem Titel »Eine neue Synthese ungesättigter Dicarbonsäuren aus Ketonen und Bernsteinsäureester«²⁾ veröffentlicht, werden aber später noch im Auszuge an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Bei den guten Erfolgen, die mit den Ketonen erzielt worden waren, lag es nahe, auch die Aldehyde unter denselben Bedingungen mit dem Bernsteinsäureester zu condensiren. Wir hofften dabei, die mono-



zu erlangen, dieselben Itaconsäuren, welche von Fittig³⁾ und seinen Schülern in grosser Zahl auf anderem Wege dargestellt sind. Unsere Hoffnung hat sich für den bis jetzt allein untersuchten Benzaldehyd bestätigt, indem der Eine von uns die Phenylitaconsäure aus einem Gemisch von drei Säuren isolirt hat. Es ist uns also gelungen, den von Fittig eingeschlagenen Weg (Gewinnung der Lactonsäuren aus Aldehyd und bernsteinsäurem Natrium nach Perkin — Veresterung der Lactonsäuren — Erhitzen derselben mit Natriumäthylat) wesentlich zu verkürzen.

Erster Versuch: Gewinnung einer bei 201° unter Zersetzung schmelzenden Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Es wurden 60 g Bernsteinsäurediäthylester (1 Mol.) und 73.1 g Benzaldehyd (2 Mol.) in ätherischer Lösung mit 46.9 g alkoholfreiem

¹⁾ Diese Berichte 26, 2312 ff.

²⁾ Dr. Hans Stobbe, Habilitationsschrift, Leipzig 1894.

³⁾ Ann. d. Chem. 256, 50 ff.

Natriumäthylat (2 Mol.) unter starker Kühlung und unter den (Berichte 26, 2314) angegebenen Bedingungen zusammengebracht. Der Verlauf der Reaction war ganz der dort beschriebene. Die entstandene gelbe Natriumverbindung wurde in derselben Weise in fünf Fractionen mit Schwefelsäure zersetzt. Nach ca. 14tägigem Stehen waren die letzten beiden Fractionen zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt, während die dritte eine von braunem Oele noch stark gefärbte, die erste und zweite überhaupt keine Krystallisation zeigten.

Die möglichst von den anhängenden Oelen durch Absaugen befreiten Krystalle (ca. 30 g) erwiesen sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser als ein schwach gefärbtes Säuregemisch, welches bei ca. 140° zu erweichen begann, bei 180° dunkler wurde und bei 190° vollständig und unter Zersetzung schmolz. Aus diesem Gemisch konnte eine einheitliche Säure isolirt werden, wenn man dasselbe nacheinander aus viel heissem Benzol und dann zur Trennung von etwa vorhandener Bernsteinsäure noch einmal aus viel heissem Wasser umkrystallisirte. Die so gewonnene Säure (ca. 6 g) schmolz bei 201° unter Zersetzung und Braunfärbung.

Etwas mehr erhielten wir von dieser Säure, als wir die von den Krystallen abfiltrirten Oele sieben Stunden lang mit fünfprocentiger Natronlauge unter Zusatz von Thierkohle und unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf kochten und dann die aus dieser alkalischen Lösung durch Schwefelsäure gefällte hellgelbe Paste wiederum aus viel Benzol umkrystallisirten.

Die Säure (Schmp. 201°) ist leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr schwer löslich in heissem Wasser und Benzol; sie scheidet sich aus heisser wässriger Lösung in kleinen weissen Schüppchen, aus heisser Benzollösung in kleinen farblosen Prismen aus. Die Löslichkeit der unreinen Säure in Benzol ist viel grösser als die der reinen Säure. In warmer concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelvioletter Farbe; aus dieser Lösung wird durch Wasser ein gelbrother Niederschlag gefällt.

Analyse: Ber. für Phenylitaconsäure $C_{11}H_{10}O_4$.

Procente: C 64.08, H 4.86.

Ber. für eine Säure $C_{18}H_{14}O_4$.

Procente: C 73.47, H 4.76.

Gef. » » 72.85, 72.53, » 4.67, 4.65.

Die Säure ist also, wie schon aus der Höhe des Schmelzpunktes gefolgert werden musste, nicht die erwartete Phenylitaconsäure

$C_6H_5 > C = C \cdot COOH$, sondern es kommt ihr trotz der Abweichungen in den Zahlen für den Kohlenstoff höchst wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{14}O_4$ zu. Es ist das eine Säure, welche entstanden ge-

dacht werden kann durch Condensation von 2 Molekülen Benzaldehyd mit den beiden Methylengruppen des Bernsteinsäureesters und welcher dann die Formel

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{COOH} \end{array}$$

zukommen muss.

Auch die Titirung einer wässrig-alkoholischen Lösung der Säure mit Zehntel-Normal-Natronlauge und Phenolphthaleïn als Indicator ergab Resultate, die mit den für eine zweibasische Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ berechneten übereinstimmen.

Analyse: Ber. Procente: Na 13.61.

Gef. » » 13.80, 13.72.

Die nähere Untersuchung dieser interessanten Säure bleibt vorbehalten. Ueber die in den reichlichen wässrigen und Benzol-Mutterlaugen enthaltenen anderen Säuren wird bei dem zweiten Versuche berichtet werden.

Zweiter Versuch: Gewinnung der Phenylitaconsäure,
Schmp. 172° .

Es wurde dieser Versuch mit grösseren Mengen der Ingredienzien — 150 g Bernsteinsäurediäthylester (1 Mol.), 182.7 g Benzaldehyd (2 Mol.) und 117.2 g Natriumäthylat (2 Mol.) — angestellt. Die Bedingungen, die äusseren Erscheinungen und die Verarbeitungsweise des Reactionsproductes waren die gleichen wie bei Versuch I. Die Rückstände der verschiedenen ätherischen Extraktionen krystallisirten aber bedeutend langsamer und es stellten auch die aus den letzten Fractionen ausgeschiedenen wenigen Krystalle ein Säuregemisch von anderer Zusammensetzung dar. Es schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol zwischen $135-145^\circ$ und löste sich zum Unterschiede von der bei Versuch I erhaltenen Säure, Schmp. 201° , sehr leicht in heissem Wasser. Die aus dieser Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen, farblosen, glänzenden Blättchen zeigten aber wieder einen ungenauen Schmelzpunkt, der sich nach dem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel nicht änderte. Er lag zwischen $149-156^\circ$; bei 156° trat Zersetzung ein.

Analyse: Ber. für Phenylitaconsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Procente: C 64.08, H 4.86.

Gef. » » 63.78, 63.42, » 5.16, 5.29.

Das Resultat der Analyse liess vermuthen, dass hier ein Gemisch der erwarteten Phenylitaconsäure mit einer Isomeren vorliegt, und es wurde dieses bestätigt durch die folgenden Untersuchungen.

Wie bereits oben angegeben, waren die bei diesem Versuch erhaltenen Ausbeuten an krystallisirten Säuren gering. Wir erhielten aber bedeutend grössere Mengen davon, als wir die von den Krystallen abgesaugten Oele in Natronlauge lösten und aus dieser alkalischen Lösung die Säure mit etwas mehr als der nöthigen Menge Schwefel-

säure in vier Fractionen fällten. Nachdem diese vier Fällungen jede für sich in Aether aufgenommen worden waren und aus jeder der vier Schalen der Aether bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft war, schieden die anfangs öligen Rückstände mit Ausnahme desjenigen der ersten Fraction reichliche Mengen von Krystallen aus. Sie wurden zur Reinigung von gefärbten Bestandtheilen zunächst aus heissem Benzol umkrystallisirt und dann das aus dieser Lösung ausgeschiedene farblose Krystallpulver mit nicht allzuviel heissem Wasser behandelt. Der dabei ungelöst gebliebene Theil war die bei Versuch I erhaltene Säure, Schmp. 201° , während der aus der wässerigen Lösung beim Erkalten erhaltene Theil nahezu rein die erwartete Phenylitaconsäure war. Sie wird in siedendem Chloroform gelöst und scheidet sich nach eventuellem Einengen der Lösung in deutlichen Krystallen ab, welche bei 172° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für Phenylitaconsäure $C_{11}H_{10}O_4$.

Procente: C 64.08, H 4.86.

Gef. » » 64.01, » 5.33.

Die Titirung mit Zehntel-Normalnatronlauge ergab:

Ber. für $C_{11}H_8O_4Na_2$.

Procente: Na 18.40.

Gef. » » 17.77, 17.87.

Der Schmelzpunkt stimmt mit der Angabe von Fittig und Leoni¹⁾ für diese Säure überein. Dass die Zersetzung nach den Beobachtungen der beiden letzteren erst einige Grade höher eintritt, liegt wahrscheinlich an einer verschiedenen Art des Erhitzens. Fittig²⁾ sagt selbst in seiner letzten Veröffentlichung, dass bei den Itaconsäuren Schmelzen und Zersetzung zusammenfällt.

Nachdem so festgestellt ist, dass eine der bei dieser Synthese entstehenden Säuren die Phenylitaconsäure ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass in dem oben erwähnten Säuregemisch, Schmp. $149-156^{\circ}$, die ihr isomere, von Fittig²⁾ dargestellte Phenylitaconsäure enthalten ist. Der niedrige Schmelzpunkt, die leichte Wasserlöslichkeit und das Resultat der oben mitgetheilten Analyse deuten darauf hin.

Die von Fittig untersuchten monosubstituirten Itaconsäuren gehen bei der Behandlung mit Brom im Sonnenlicht in die entsprechenden Itaconsäuren über.

Wird eine Chloroformlösung unseres Säuregemisches, Schmp. $149-156^{\circ}$, mit einigen Tropfen einer verdünnten Bromchloroformlösung versetzt, so tritt nach kurzer Zeit Entfärbung ein und es scheidet die sehr verdünnte Lösung beim freiwilligen Abdampfen Krystalle, Schmp. 170° unter Zersetzung, ab. Die vermuthete Itaconsäure war also in Itaconsäure übergegangen, genau entsprechend der Fittig'schen Angabe.

¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 68.

²⁾ Diese Berichte 26, 2083.

Eine ebenso behandelte Lösung der Säure, Sebmp. 172^o, entfärbte sich dagegen erst nach langem Stehen, erwies sich also auch hierdurch als Itaconsäure, denn die Itaconsäuren sind in Chloroformlösung schwer bromirbar¹⁾.

Da wir nun die Phenylitaconsäure und höchstwahrscheinlich ein Gemisch derselben mit Phenylaticonsäure erhalten haben, also ein Paar der monosubstituirten Itaconsäuren und Aticonsäuren, welche jetzt gerade von Fittig und seinen Schülern studirt werden, brechen wir unsere Untersuchungen über diese Säuren und auch über die bei der Condensation von anderen Aldehyden mit Bernsteinsäureester entstehenden Ita- und Aticonsäuren ab und begnügen uns, den Nachweis geliefert zu haben, dass die Aldehyde analog den Ketonen mit dem Bernsteinsäureester reagiren, dass also hierbei die Ita- und Aticonsäuren primäre Reactionsproducte sind.

Leipzig. I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

451. O. Manasse: Ueber eine Synthese aromatischer Oxyalkohole.

[Vorläufige Mittheilung aus dem königlichen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Bisher war man zur Gewinnung aromatischer Oxyalkohole auf die Reduction der entsprechenden Oxyaldehyde angewiesen, ein Verfahren, das weder hinsichtlich des Ausgangsmateriales noch der Ausbeute ein recht brauchbares und bequemes zu nennen ist. Diesem Mangel einer directen Synthese der Phenolalkohole wird nun durch ein Verfahren abgeholfen, welches gestattet, diese Verbindungen aus leicht zugänglichen Materialien herzustellen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass der Formaldehyd unter bestimmten Bedingungen befähigt ist, sich mit Phenolen unter Bildung von Phenolalkoholen zu vereinigen.

Als Condensationsmittel, welche die Reaction in diesem Sinne leiten, eignen sich eine ganze Reihe anorganischer Basen, wie Kalium- und Natronlauge, Kalium- und Natriumcarbonat, Kalk, Zinkoxyd, Bleioxyd und andere; auch Zinkstaub, Natriumacetat und Cyankalium sind verwendbar²⁾.

¹⁾ Stobbe, Habilitationsschrift, Seite 55.

²⁾ Die ersten Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. F. Hoffmann bis zu dessen Uebertritt in die chemische Praxis ausgeführt. Das Verfahren ist bereits im Januar dieses Jahres zum Patente angemeldet worden. Es ist hinzuzufügen, dass auf dem gleichen Wege wie dem von mir angedeu-