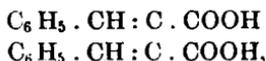


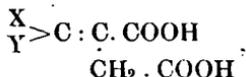
#### 14. Hans Stobbe: Ueber die Condensationen $\gamma$ -disubstituierter Itaconsäureester mit Aldehyden und Ketonen.

[Eingegangen am 6. Januar.]

In Gemeinschaft mit E. Kloeppel<sup>1)</sup> habe ich nachgewiesen, dass das Hauptproduct der Einwirkung des alkoholfreien Natriumäthylates auf eine ätherische Lösung von 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Bernsteinsäureester die bei 201° unter Zersetzung schmelzende Dibenzylidenbernsteinsäure ( $\alpha$ -Benzyliden- $\gamma$ -Phenyl-Itaconsäure),



ist. Während also in diesem Falle beide Methylene des Bernsteinsäureesters mit den zwei Aldehyd-Molekülen unter Austritt von 2 Mol. Wasser reagiren, habe ich bei den vielen Condensationen des Bernsteinsäureesters mit den verschiedensten Ketonen stets Producte<sup>2)</sup> erhalten, bei deren Entstehung nur 1 Mol. Keton unter Entbindung von 1 Mol. Wasser mitgewirkt hatte, und welchen die allgemeine Formel  $\gamma$ -disubstituierter Itaconsäuren



zugeheilt wurde.

Es war daher von Interesse die verschiedene Wirkungsweise der Aldehyde und Ketone aufzuklären, d. h. entweder durch veränderte Versuchsbedingungen die beiden Methylengruppen des Bernsteinsäureesters mit Ketonen zu condensiren, oder in den Estern der synthetisch gewonnenen Itaconsäuren die noch vorhandene eine Methylengruppe mit Ketonen in Reaction zu bringen.

Die nachfolgenden Versuche, welche in Gemeinschaft mit Hrn. Kohlmann und Hrn. Heun ausgeführt wurden, haben in drei Fällen unsere Erwartungen bestätigt. Sie haben eine neue Stütze für die obige Formel  $\gamma$ -disubstituierter Itaconsäuren geliefert.

##### $\alpha$ -Benzyliden- $\gamma$ -Diphenyl-Itaconsäure aus Diphenyl-Itaconsäureester und Benzaldehyd.

Der Diphenyl-Itaconsäurediäthylester wurde gewonnen durch Einleiten gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in eine siedende alkoholische Lösung der Diphenyl-Itaconsäure.

Der Ester scheidet sich aus seiner Lösung in niedrig siedendem Petroläther in grossen, stark glänzenden, schiefwinkligen Krystallen aus, welche bei langsamem Erhitzen des Bades bei 44–45° schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2405.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 282, 280; diese Berichte 28, 3191.

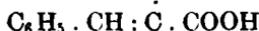
Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{22}O_4$ .

Procente: C 74.56, H 6.51.

Gef. » » 74.32, « 6.59.

Er ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers.

Zu einer Lösung von 1.4 g Natrium (2 Atome) in 80 g absolutem Alkohol, welche im Eiskochsalzgemisch abgekühlt worden war, wurde ein Gemenge von 10 g Diphenyl-Itaconsäureester (1 Mol.) und 3.2 g Benzaldehyd (1 Mol.) portionenweise hinzugegeben. Beim Erwärmen der Lösung fällt ein krystallinisches Natriumsalz aus, welches aus 90-procentigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die wässrige Lösung dieses so gereinigten Natriumsalzes scheidet beim Ansäuern die  $\alpha$ -Benzyliden- $\gamma$ -Diphenyl-Itaconsäure,



aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform und Benzol sich unter vorheriger Erweichung und Rothfärbung bei etwa  $207^{\circ}$  zersetzt.

Analyse Ber. für  $C_{24}H_{18}O_4$ .

Procente: C 77.84, H 4.86.

Gef. 77.67, 77.57, 4.91, 5.04.

Die Säure ist in heissem Wasser und Petroläther sehr schwer löslich, dagegen leichter löslich in Benzol, Chloroform und Aether. Sie scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Krystallen ab, welche sich jedoch nach kurzer Zeit citronengelb färben. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe.

Die bei der Titrirung gefundenen Zahlen beweisen ihre Bibasicität.

Das Calciumsalz,  $C_{24}H_{16}O_4Ca + 3H_2O$ , wird erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalciumlösung. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich und verliert beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  das Krystallwasser.

$\alpha$ -Desylen- $\gamma$ -Methyl-Phenyl-Itaconsäure<sup>1)</sup> aus Methyl-Phenyl-Itaconsäureester und Benzil.

Der Methyl-Phenyl-Itaconsäurediäthylester wird dargestellt durch Einleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in die absolut alkoholische Lösung der Methyl-Phenyl-Itaconsäure oder des neuerdings dargestellten Methyl-Phenyl-Itaconsäuremonoäthylesters (Schmp.  $110$  bis  $112^{\circ}$ ).

Der Diäthylester siedet bei  $305$ — $307^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}O_4$ .

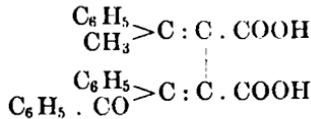
Procente: C 69.56, H 7.25,

Gef. » 69.23, 69.21, » 7.28, 7.13.

<sup>1)</sup> Ueber die Nomenclatur vergl. V. Meyer, diese Berichte 21, 1849, und Japp und Davidson, Journ. Chem. Soc. 1895, 132.

Werden 20 g dieses Esters (1 Mol.), gemengt mit 19 g Benzil (etwas mehr als 1 Mol.) zu einer stark gekühlten alkoholischen Lösung von 3.5 g Natrium (2 Atome) hinzugegeben, so verwandelt sich das anfangs in reichlicher Menge ausgeschiedene weisse Natriumäthylat in einen hellgelben Salzschlamm, welcher bei zweistündigem Erwärmen unter vorübergehender Violettfärbung in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich eine dunkelbraune Masse ab, welche sich auf Zusatz von Wasser wiederum löst. Diese dunkelbraune alkalische Flüssigkeit wird so lange im Hagemann'schen Apparat ausgeäthert, bis der Aether farblos abläuft.

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung fällt ein Oel aus, welches ein Gemenge von unreiner Benzoësäure, Benzilsäure und  $\alpha$ -Desylen- $\gamma$ -methylphenylitaconsäure,



ist. Die neue Säure wird von den beiden anderen durch Ueberleiten überhitzten Wasserdampfes und durch mehrmaliges Auskochen mit heissem Benzol, welches die Benzilsäure aufnimmt, befreit. Sie bleibt als ein in Benzol und Wasser unlösliches gelbes Krystallpulver zurück, welches in absolutem Alkohol, warmem Aether, Chloroform und Aceton löslich ist.

Ihre alkoholische Lösung liefert auf Zusatz von Kalihydrat ein schwer lösliches Kaliumsalz.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{K}_2$ .

Procente: K 15.98.

Gef. » » 15.83.

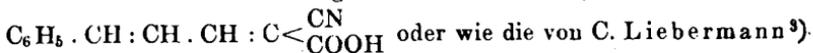
Die aus diesem farblosen Salze gewonnene Säure ist wiederum gelb gefärbt und schmilzt unter vorheriger Erweichung und Zersetzung bei  $227-230^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_5$ .

Procente: C 75.73, H 4.85.

Gef. » » 75.85, 75.33, » 5.23.

Die Säure hat in Bezug auf die Vertheilung der beiden Doppelbindungen eine ähnliche Structur, wie die von Fiquet<sup>1)</sup> und Bechert<sup>2)</sup> durch Condensation von Zimmtaldehyd und Cyanessigsäure bezw. deren Ester gewonnene Cinnamyl- $\alpha$ -cyanacrylsäure,



aus Zimmtaldehyd und Malonsäure dargestellte Cinnamylidenmalonsäure, und die aus der letzteren durch Kohlensäureabspaltung ent-

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 29, 433.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. 50, 13.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1439.

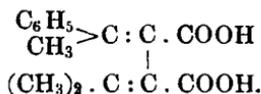
stehenden stereoisomeren Cinnamylidenessigsäuren,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$ .

Gerade die beiden letzteren Säuren sind von Liebermann eingehend auf ihre gegenseitige Umlagerung durch Belichtung und durch geringe Mengen eines Halogens untersucht worden.

Auch die von uns dargestellten synthetischen Säuren haben eine Constitution, welche die Existenz stereoisomerer Modificationen voraussehen lässt und wir haben bereits bei der Darstellung des Piperidinsalzes der  $\alpha$ -Desylen- $\gamma$ -methylphenylitaconsäure Anzeichen für ähnliche Umlagerungsverhältnisse gewonnen.

Bei dem Vermischen einer frisch bereiteten ätherischen Lösung der  $\alpha$ -Desylen- $\gamma$ -methylphenylitaconsäure mit überschüssiger Piperidinlösung fällt ein schön krystallisirendes Piperidinsalz aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, bei  $100^\circ$  unter starker Zersetzung schmilzt. Als der Versuch mit derselben Aetherlösung, welche einige Tage im Lichte gestanden hatte, in derselben Weise wiederholt wurde, resultirte ein in Benzol leicht lösliches Piperidinsalz, welches sich auf Zusatz von Petroläther in amorpher später krystallinischer Form abscheiden lässt und erst bei  $200^\circ$  unter Zersetzung schmilzt. Die aus beiden Salzen abgeschiedenen Säuren haben einen verschiedenen Schmelzpunkt.

$\alpha$ -Isopropylen- $\gamma$ -methylphenylitaconsäure aus  $\gamma$ -Methylphenylitaconsäure und Aceton.



Diese Säure wurde auf die gleiche Weise gewonnen wie die vorige.

Sie krystallisirt aus Aether in farblosen Krystallen und schmilzt unter Zersetzung bei  $223^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}O_4$ .

	Procente:	C 69.23,	H 6.16.
Gef.	»	» 69.02, 69.07.	» 5.92, 6.24.

Ich gedenke noch mehrere solcher Synthesen mit den substituirten Itaconsäureestern auszuführen. — Ganz besonderes Interesse beanspruchen auch die Verkettungsproducte der Aldehyde bzw. Ketone mit den Isomeren der substituirten Itaconsäureester, den als Aticonsäureester bezeichneten Verbindungen. Diese Producte entstehen auf die gleiche Weise, wie die oben beschriebenen, zeigen aber ein abweichendes Verhalten, wie bis jetzt an dem Reactionsproduct aus Methyläthylitaconsäureester und Methyläthylketon constatirt werden konnte.

Leipzig, I. chemisches Universitätslaboratorium.