

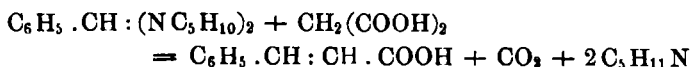
441. E. Knoevenagel: Condensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine.

(Eingeg. am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Theoretischer Theil.

In der vorangehenden Abhandlung zeigte ich, dass der Diäthylester der Malonsäure unter dem Einfluss primärer und secundärer Amine mit Aldehyden condensirt werden kann. Dabei wirken die aus Aldehyd und Amin zunächst entstehenden Alkyliden-alkylamine, $R \cdot CH : N \cdot R$, oder die Alkyliden-bisdialkylamine, $R \cdot CH : (NR_2)_2$, als Zwischenproducte und übertragen die Alkylidengruppe auf den Malonester unter Rückbildung des Amins und Bildung von Alkylidenmalonestern (bei aromatischen Aldehyden) und vorwiegend Alkylidenbismalonestern (bei fetten Aldehyden).

Die Möglichkeit, solche Reactionen durchzuführen, brachte mich auf den Gedanken, beispielsweise Benzylidenbispiperidin mit Malonsäure anstatt mit ihrem Ester reagiren zu lassen. Bei diesem Versuche fand ich, dass die beiden Körper bei Wasserbadtemperatur ausserordentlich leicht und glatt im Sinne der Gleichung auf einander einwirken:

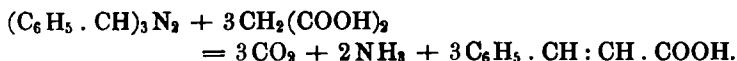


wobei die gebildete Zimmtsäure und auch ein Theil der Kohlensäure mit dem — zur besseren Uebersicht — getrennt formulirten Piperidin verbunden bleiben.

Mit der näheren Untersuchung dieser Reaction betraute ich Hrn. Stud. Fr. Baebenroth, welcher zunächst feststellte, dass eine ganze Reihe Benzylidenamine und Benzylidenbisamine zur gleichen Reaction befähigt sind: so das Benzylidenanilin, das Benzyliden-*o*-toluidin, das Benzyliden-*p*-toluidin und das Benzylidenbismethylanilin¹⁾; dagegen bildete sich keine Zimmtsäure bei Anwendung von Benzyliden- α -naphthylamin, Benzyliden- β -naphthylamin und Benzyliden-*m*-nitranilin. Die Absicht, mit Hilfe von Diphenylamin die gleichen Condensationen herbeizuführen, scheiterte schon daran vollständig, dass es nicht möglich war, den Benzaldehyd mit Diphenylamin zum Benzylidenbisdiphenylamin zu vereinigen.

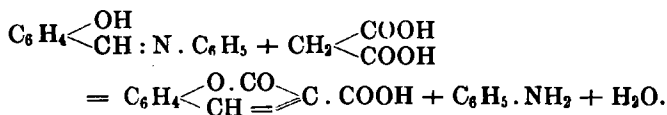
¹⁾ Ich halte es für wahrscheinlich, dass die hier beobachteten Reactionen zwischen Benzylidenaminen (vielleicht auch allgemeiner: Alkylidenaminen) und Malonsäure in naher Beziehung stehen zu den Additionsreactionen, welche diese Amine nach Untersuchungen von R. Schiff und C. Bertini (diese Berichte 30, 501 u. 31, 205) mit dem Ester der Malonsäure geben.

Auch das Reactionsproduct von Ammoniak mit Benzaldehyd — das Hydrobenzamid — setzt sich mit Malonsäure in alkoholischer Lösung um:



Insonderheit die Versuche mit Anilin dehnte Fr. Baebenroth dann auch aus auf andere Aldehyde, wie Anisaldehyd, Piperonal, *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, Furfurol, Cuminol und Zimmtaldehyd.

Auch mit dem Salicylidenanilin führte ich die gleiche Condensation durch. Hierbei blieb aber die sonst stets beobachtete Kohlensäureentwicklung in Folge eintretender Lactonbildung aus, und ich gelangte zur Cumarincarbonsäure:



Beim genaueren Studium dieser Reaction beobachtete ich auch, dass es garnicht nöthig ist, zuerst das Salicylidenanilin zu bilden und dieses dann auf Malonsäure einwirken zu lassen; der Effect ist genau der gleiche, wenn man zuerst Salicylaldehyd mit Malonsäure unter Zusatz von etwas Alkohol zur Lösung bringt und dann das Anilin hinzufügt. Ja man kann, wie die Versuche zeigen, auch zunächst Malonsäure und Anilin zu malonsaurem Anilin vereinigen und dann 1 Mol.-Gew. Aldehyd hinzufügen; es wird gleichfalls Cumarinsäure gebildet.

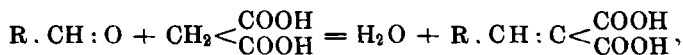
Die beim Salicylaldehyd gemachte Erfahrung, dass die Reihenfolge der Reagentien: Aldehyd, Amin und Malonsäure — wenn überhaupt — nur von Einfluss auf den quantitativen, nicht aber auf den qualitativen Verlauf der Reaction ist, wurde durch Fr. Baebenroth auch bei anderen Aldehyden bestätigt.

Die angeführten Thatsachen, im Verein mit der oben erwähnten Möglichkeit, auch aus Hydrobenzamid und Malonsäure Zimmtsäure zu erhalten, bestimmte mich, gemeinschaftlich mit Hrn. Stud. O. Wollweber zu versuchen, ob sich nicht auch unter dem Einfluss von Ammoniak Aldehyde mit Malonsäure condensiren lassen.

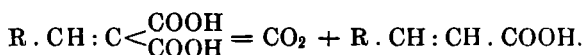
Die Versuche ergaben, dass auch mittels dieser Base aus aromatischen Aldehyden und Malonsäure bei Wasserbadtemperatur aromatische Säuren der Acrylsäurereihe gebildet werden, ganz gleich, ob man, z. B. in der Reihe des Benzaldehyds, Hydrobenzamid auf Malonsäure einwirken lässt, oder ob man ein Gemenge von Benzaldehyd und Malonsäure mit einem oder zwei Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak, oder Benzaldehyd mit saurem oder neutralem malonsaurem Ammoniak behandelt; stets wurde in diesen Fällen Zimmtsäure gebildet, freilich

je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Ausbeute. Aehnliches Verhalten zeigten dann auch die übrigen Aldehyde gegenüber Malonsäure und Ammoniak.

Wenn man den Verlauf der Reaction bei dieser Synthese aromatischer Acrylsäuren zergliedert, so muss man annehmen, dass in erster Phase aus Aldehyden und Malonsäure unter dem Einfluss von Ammoniak Alkylidenmalonsäuren entstehen:



welche erst in zweiter Phase unter Kohlensäureabspaltung in Säuren der Acrylsäurereihe übergehen.



Dieser Ueberlegung zu Folge lag der Gedanke nahe, die Reaction in ihrer ersten Phase durch geeignete Abänderung der Versuchsbedingungen festzuhalten und so zu einer Gewinnungsweise der aromatischen Alkylidenmalonsäuren zu gelangen.

Die für diesen Zweck geeigneten Bedingungen wurden in der Durchführung der Reaction mittels Ammoniak bei einer Temperatur von 55—70° gefunden. Innerhalb dieser, je nach der Natur des Aldehydes etwas höher oder niedriger zu wählenden Temperaturen unterbleibt die Kohlensäureabspaltung, und man erhält Alkylidenmalonsäuren. Durch Anilin — und wie es scheint allgemeiner durch aromatische Basen — wird die Temperatur der Kohlensäureabspaltung noch weiter heruntergedrückt, sodass diese Basen zur Darstellung der Alkylidenmalonsäuren weniger geeignet erscheinen¹⁾.

Die erläuterten Verfahren reihen sich an die bekannten allgemeineren Methoden zur Gewinnung aromatischer Alkylidenessigsäuren von Perkin²⁾ und von Claisen³⁾, sowie an diejenigen von Fittig und Stuart⁴⁾ und Claisen und Crismer⁵⁾ zur Darstellung von aromatischen Alkylidenmalonsäuren an, die sie in vielen Fällen in Bezug auf die Ausbeute übertreffen, in einigen aber auch hinter ihnen zurückbleiben.

Die hier beschriebene synthetische Methode scheint aber zur Voraussetzung zu haben, dass ausser dem negativen Carboxyl noch eine zweite negative Gruppe mit dem Methylen in Bindung steht. Sie ist z. B. nicht durchzuführen in der Essigsäurereihe, wie bei Perkin's und Claisen's Synthesen. In Bezug auf allgemeine An-

¹⁾ Vergl. auch im experimentellen Theil unter Benzalmalonsäure.

²⁾ Jahresber. 1877, 789. ³⁾ Diese Berichte 23, 976.

⁴⁾ Diese Berichte 16, 1436, und Journ. chem. Soc. 49, 365.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 218, 129.

wendbarkeit bleibt sie daher hinter diesen beiden, vielseitigen, synthetischen Methoden zurück.

An dieser Stelle seien noch einige allgemeinere Erfahrungen eingeschaltet, die sich aus den im experimentellen Theil wiedergegebenen Versuchen herauslesen lassen. Ich zweifle nicht, dass manche der dort mitgetheilten Ergebnisse — wenigstens soweit sie die Ausbeute betreffen und insbesondere da, wo ich diese Versuche als ergänzungsbedürftig kennzeichnete — durch spätere eingehendere Versuche abgeändert werden müssen. Ich unterlasse es deshalb auch, die Resultate der beiden, bisher am eingehendsten untersuchten Methoden: nämlich des Anilinverfahrens (Condensation der Aldehyde mit Malonsäure durch Anilin) und des Ammoniakverfahrens (Condensation der Aldehyde mit Malonsäure durch Ammoniak) nach allgemeineren Gesichtspunkten ausführlich zu besprechen. Nur einige, ziemlich abgeschlossene und besondere Beobachtungen möchte ich hier hervorheben.

Von den beiden ausgearbeiteten Verfahren zur Gewinnung der Alphyliden-Essigsäuren und -Malonsäuren ist das Ammoniakverfahren dem Anilinverfahren im Allgemeinen vorzuziehen: Bei der Darstellung der Alphylidenessigsäuren (Alphylacrylsäuren) giebt das Ammoniakverfahren fast durchweg höhere Ausbeuten als das Anilinverfahren.

Die Ausbeute stellt sich in Procenten der theoretisch berechneten Menge Alphylacrylsäure nach beiden Verfahren bei den in Untersuchung genommenen Aldehyden im besten Falle wie folgt:

	Anilinverfahren	Ammoniakverfahren
Benzaldehyd	80 pCt.	85 pCt.
Anisaldehyd	75 „	91 „
Piperonal	60 „	85 „
o-Nitrobenzaldehyd . .	50 „	nicht untersucht
m-Nitrobenzaldehyd . .	50 „	72 pCt.
p-Nitrobenzaldehyd . .	75 „	90 „
Furfurol	Reaction verläuft in anderer Richtung	40 „
Cuminol	50 pCt.	unsichere Resultate
Zimmtaldehyd	70 „	entsteht Cinn- amylidenmalonsäure

Zur Gewinnung der Alphylidenmalonsäuren war von den beiden Verfahren bis jetzt das mittels Ammoniak das ausschliesslich brauchbare; mit Anilin wurden bei Wasserbadtemperatur in Folge eintretender Kohlensäureabspaltung stets die Säuren der Acrylsäurereihe erhalten.

Die Ausbeute war bei den Alphylidenmalonsäuren aber im Allgemeinen nicht so hoch wie bei der Darstellung der Acrylsäuren; aus

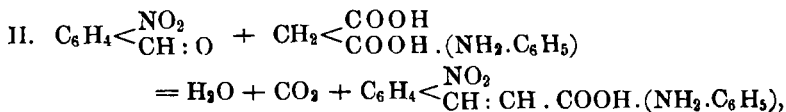
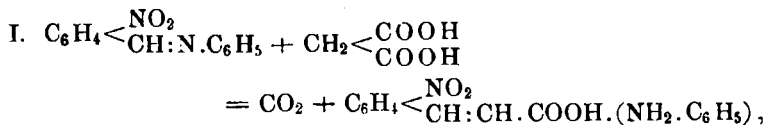
Aldehyd und Malonsäure wurden mittels Ammoniak die Aldehydenmalonsäuren nach der untenstehenden Tabelle bei der angegebenen Temperatur in folgender Ausbeute in Procenten der theoretischen Menge erhalten:

	Temperatur	Ausbeute
Benzaldehyd	55—60°	59 pCt.
Anisaldehyd	100°	66 »
Piperonal	60—70°	60 »
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd . .	nicht untersucht	
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd . .	60—70°	59 »
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd . .	60—70°	54 »
Furfurol	100°	73 »
Cuminol	70°	unsichere Resultate
Zimmtaldehyd	100°	85 pCt.

Zu diesen Ergebnissen möchte ich indessen bemerken, dass sich die Ausbeute wahrscheinlich durch Erniedrigung der Versuchstemperaturen noch erhöhen lassen wird. Ebenso zweifle ich nicht, dass auch mittels Anilin bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur die Aldehydenmalonsäuren darstellbar sein werden.

Ein auffallender Gegensatz wurde bei den drei Nitrobenzaldehyden beobachtet:

Je nachdem man die Reactionen in folgenden zwei Richtungen leitet:



erhält man in den drei Reihen folgende Ausbeute an Nitrophenylzimmtsäure:

Nitrobenzaldehyd	erhalten	
	nach I:	nach II:
<i>o</i> -	50 pCt.	nichts
<i>m</i> -	50 »	50 pCt.
<i>p</i> -	nichts	75 »

Ähnliches wurde auch beim Zimmtaldehyd beobachtet, bei dem die Ausbeute mittels Cinnamylidenanilin gut und mittels malonsaurem Anilin weniger gut ausfiel. Die übrigen Aldehyde wurden auf ihr Verhalten in dieser Richtung bisher nicht geprüft.

Auch die Menge des angewandten Anilins oder Ammoniaks (ob 1 oder 2 Mol.-Gew. zur Verwendung gelangten) ist von Einfluss auf den Verlauf der Condensation. Bei manchen Aldehyden ist die Ausbeute höher, wenn man zwei Moleküle Base anstatt eines anwendet, bei anderen Aldehyden ist das gerade Gegentheil der Fall.

Auch die Stärke der Base scheint von ganz wesentlichem Einfluss auf die Ausbeute zu sein, wie die folgende Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt, nach welchen Zimmtsäure aus Benzaldehyd und Malonsäure mittels verschiedener (freilich nicht immer vergleichbarer Mengen) Amine gewonnen wurde. Der eingeklammerte Name bezeichnet die Form, in welcher das Amin zur Einwirkung kam.

	Zimmtsäure
2 Mol. Piperidin (Benzylidenbispiperidin)	gaben 90 pCt.
2 » Ammoniak (malonsaures Ammoniak)	gaben 80—85 »
$\frac{2}{3}$ » Ammoniak (Hydrobenzamid)	gaben 50 •
2 » Anilin (Benzylidenanilin und saures malonsaures Anilin)	» 75 »
1 » Anilin (Benzylidenanilin)	» 70 »
2 » Methylanilin	» 50 »
1 » <i>o</i> -Toluidin (Benzyliden- <i>o</i> -toluidin)	» 40 »
1 » <i>p</i> -Toluidin (Benzyliden- <i>p</i> -toluidin)	• 40 »
1 » α -Naphtylamin (Benzyliden- α -naphtylamin) .	» 0 »
1 » β -Naphtylamin (Benzyliden- β -naphtylamin) .	» 0 »
1 » <i>m</i> -Nitrilanilin (Benzyliden- <i>m</i> -nitrilanilin) . . .	» 0 »
2 » Diphenylamin	» 0 »

Dass die Menge der Base, die nicht überall gleich gewählt wurde, auch von Einfluss ist, muss dabei freilich berücksichtigt werden.

Als letzte Factoren, die bei der Grösse der Ausbeute eine Rolle spielen, seien auch noch Reactions-Temperatur und -Dauer angeführt. Für beide lässt sich indessen nichts aussagen, was bei allen Aldehyden in gleicher Weise gültig wäre; im Gegentheil, bei einigen Aldehyden erwies sich möglichst niedrig gewählte Reactions-Temperatur oder auch kurze Reactionsdauer als günstig für die Ausbeute, während es bei anderen gerade umgekehrt war. Je höher die Temperatur und je länger die Erhitzungsdauer, desto stärker tritt aber bei den aus allen Aldehyden gebildeten Säuren — bei den einen mehr, bei den anderen weniger — die Neigung hervor, mit Ammoniak oder Anilin Amid- oder Anilid-Bildung einzugehen. Besonders leicht bilden sich z. B. in der Salicylaldehydreihe, wo diese Erscheinung auch zuerst beobachtet wurde, bei längerer Reactionsdauer schon bei Wasserbad-Temperatur solche stickstoffhaltigen Producte, die die Ausbeute wesentlich beeinträchtigen.

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass sich die vorliegende Untersuchung mit der Frage nach der Stereoisomerie in der Reihe der Alphylacrylsäuren, die C. Liebermann mit so viel Erfolg behandelte, nicht beschäftigt. Ich halte es freilich nicht für ausgeschlossen, dass gerade die hier beschriebene Methode, wegen der niedrigen Temperaturen bei der Bildung der Alphylacrylsäuren, zur Entscheidung solcher Fragen nach möglicher Stereoisomerie mitzuwirken vermag; zunächst lag mir indessen daran, festzustellen, in wie weit diese Methode zur Herbeiführung von Condensationen zwischen Aldehyden und Malonsäure überhaupt brauchbar ist.

Experimenteller Theil.

I. Benzaldehyd und Malonsäure¹⁾.

A. Zimmtsäure.

1. Benzylidenanilin und Malonsäure.

Ein Mol.-Gew. (2.1 g) Benzaldehyd und ein Mol.-Gew. (1.9 g) Anilin wurden zur Bildung von Benzylidenanilin eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wurde direct ein Mol.-Gew. (2.1 g) Malonsäure, in möglichst wenig Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, hinzugegeben. Das Gemisch blieb zunächst 24 Stunden in der Kälte stehen und wurde dann bis zur Beendigung der Kohlensäureabspaltung auf dem Wasserbade erwärmt. Die entstandene, dickflüssige Masse wurde unter Umrühren in die nöthige Menge Salzsäure eingegossen. Die abgeschiedene Zimmtsäure (etwa 70 pCt. der Theorie) schmolz roh bei 133°.

2. Benzylidenanilin und saures malonsaures Anilin.

Zu dem gleich dem vorigen Versuch gebildeten Benzylidenanilin wurde zunächst noch ein Mol.-Gew. Anilin gegeben und nun genau wie beim ersten Versuch verfahren. Die Ausbeute betrug alsdann 75 pCt. der Theorie. — Bei einem dritten Versuche, welcher überdies mit einem Ueberschuss von Malonsäure (2.3 g statt 2.1 g) und sonst genau wie der an zweiter Stelle beschriebene Versuch ausgeführt wurde, betrug die Ausbeute etwa 80 pCt.

Bei den Versuchen mit Anilin wurde auch noch festgestellt, dass es ganz gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man die drei Körper Aldehyd, Amin und Malonsäure auf einander einwirken lässt. Man kann also auch zunächst die Malonsäure in Benzaldehyd unter Zugabe von etwas Alkohol lösen und das Anilin hinzufügen, oder auch in Alkohol gelöste Malonsäure und Anilin zuerst zusammengeben (was freilich des entstehenden, schwer löslichen Anilinsalzes wegen weniger zu empfehlen ist) und dann den Benzaldehyd zufließen lassen.

¹⁾ Versuche 1—11, gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

» 12—16, gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

3. Benzyliden-*o*-toluidin und Malonsäure.

Benzyliden-*o*-toluidin wurde aus Benzaldehyd und *o*-Toluidin nach Etard's Vorschrift¹⁾ bereitet. Es siedete unter 15 mm Druck bei 176°.

1 Mol.-Gew. (6.9 g) Benzyliden-*o*-toluidin und 1 Mol.-Gew. (3.5 g) Malonsäure, beide in wenig Alkohol gelöst, wurden gemischt. Umsetzung und Verarbeitung erfolgte wie unter Versuch 1. Die Zimmtsäure, welche in diesem Falle nicht so weiss wie bei den Versuchen mit Anilin erhalten wurde, entstand in einer Ausbeute von ca. 40 pCt. der Theorie. Bei Anwendung überschüssiger Malonsäure wurden 50 pCt. der Ausbeute erhalten.

4. Benzyliden-*p*-toluidin und Malonsäure.

Aus Benzyliden-*p*-toluidin (bereitet nach Schiff's²⁾ Angaben) und Malonsäure wurden analog Versuch 1 ca. 40 pCt. der theoretischen Menge Zimmtsäure erhalten.

5. Benzaldehyd, Methylanilin und Malonsäure.

Zwei Mol.-Gew. Methylanilin mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd zu Benzylidenbismethylanilin zu vereinigen, wollte nicht gelingen. Es wurden daher 2 Mol.-Gew. (4.3 g) Methylanilin und 1 Mol.-Gew. (2.1 g) Benzaldehyd gemischt und mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. (2.1 g) Malonsäure in wenig Alkohol zunächst 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Eingiessen des Reactionsproductes in Salzsäure wurden etwa 50 pCt. der Theorie an reiner Zimmtsäure erhalten.

6. Benzylidenbispiperidin und Malonsäure.

1 Mol.-Gew. (3 g) Benzylidenbispiperidin (Schmp. 78—79°), welches nach Ehrenberg³⁾ durch Vereinigung von 2 Mol.-Gew. Piperidin mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd erhalten war, wurde mit 1.2 g Malonsäure in wenig Alkohol auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Beim Eingiessen in die nöthige Menge Salzsäure schied sich Zimmtsäure in einer Ausbeute von ca. 90 pCt. der Theorie ab.

7. Hydrobenzamid und Malonsäure.

1 Mol.-Gew. (4.9 g) Hydrobenzamid, welches nach Rochleder⁴⁾ bereitet war, wurde mit 3 Mol.-Gew. (5.1 g) Malonsäure in Alkohol 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Alkohol und Kohlensäure entwichen dabei. Die zurückbleibende, dickflüssige Masse wurde in die nöthige Menge Salzsäure eingegossen. Die Ausbeute an Zimmtsäure betrug ca. 50 pCt. der Theorie.

8. Aus Benzyliden- α -naphthylamin⁵⁾ vom Schmp. 74° (direct durch Mischen von α -Naphthylamin mit Benzaldehyd bereitet) konnte mit Malonsäure in keiner Weise Zimmtsäure erhalten werden.

9. Ebenso misslangen die Versuche mit Benzyliden- β -naphthylamin.

¹⁾ Bull. soc. chim. 39, 530.

²⁾ Ann. d. Chem. 140, 96.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 36, 130.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 41, 89.

⁵⁾ Papaoglīs, Ann. d. Chem. 171, 138.

10. Auch Benzyliden-*m*-nitranilin, welches aus *m*-Nitranilin und Benzaldehyd in hellgelben Krystallen erhalten wurde, im Vacuum unzersetzt destillirt und bei 66° schmilzt, gab mit Malonsäure wie die Naphtylaminverbindungen nur harzige Producte.

11. Bei Versuchen, mit Diphenylamin Zimmtsäure zu bereiten, wollte es schon nicht gelingen, Benzaldehyd und Diphenylamin zum Benzylidenbis-diphenylamin zu vereinigen. Versuche, auch ohne dieses Reactionsproduct mit einem Gemenge von Aldehyd und Diphenylamin — ähnlich wie beim Methylanilin — auf Malonsäure einzuwirken, scheiterten vollständig.

12. Benzaldehyd, Malonsäure und wässriges Ammoniak.

3 Mol.-Gew. (1 g) frisch destillirter Benzaldehyd wurden mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak in Form von wässrigem Ammoniak versetzt und nach Zusatz von 3 Mol.-Gew. (1.2 g anstatt 1 g) Malonsäure im Oelbade 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Beim Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure schieden sich 0.5 g (entsprechend ungefähr 36 pCt. der berechneten Ausbeute) Zimmtsäure in ziemlich reinem Zustande aus. Schmp. 135°.

13. Benzaldehyd, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

a) Mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak. Ein Gemenge von 1 Mol.-Gew. (1 g) frisch destillirtem Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Malonsäure (1.2 g anstatt 1 g) wurde mit 2 Mol.-Gew. ca. 8-procentigem alkoholischem Ammoniak übergossen. Hierbei schied sich zunächst ein weisser, krystallinischer Körper ab — neutrales malonsaures Ammoniak — der sich beim Erwärmen auf einem lebhaft siedenden Wasserbade bald wieder löste. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der anfangs meist ölige (nur selten sofort feste) Rückstand noch einige Stunden auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Dazu waren etwa 3 Stunden erforderlich, während welcher Zeit die ölige Masse vollständig erstarrte. Das Product wurde in heissem Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Die Zimmtsäure schied sich in schönen, glänzenden Blättchen aus, welche sogleich scharf bei 133° schmolzen. Ausbeute 80—85 pCt.

b) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Der Versuch wurde in gleicher Weise wie bei a), nur mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak angesetzt. Das Gemisch wurde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt und dann der Alkohol bei 20—30 mm Druck verdampft. Die Reactionsdauer betrug im Ganzen etwa 1 Stunde. Die Zimmtsäure wurde wie sonst abgeschieden. Der Schmelzpunkt war 132—133°. Die Ausbeute stellte sich auf 57 pCt. der berechneten.

14. Benzaldehyd und saures malonsaures Ammoniak.

Ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. (1.2 g) saurem malonsaurem Ammoniak und 1 Mol.-Gew. (2 g) frisch destillirtem Benzaldehyd wurde unter Hinzufügen von etwas Alkohol 2 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine zähflüssige Masse, die während des Erhitzens unter Entweichen von Kohlensäure fest wurde. Die erhaltene Zimmtsäure schmolz bei 132°. Die Ausbeute betrug bei dieser Arbeitsweise 50 pCt. der berechneten.

15. Benzaldehyd und neutrales malonsaures Ammoniak.

1 Mol.-Gew. (1.4 g) neutrales malonsaures Ammoniak und 1 Mol.-Gew. (1 g) Benzaldehyd wurden wie unter 14. in Reaction versetzt. Erhitzungsdauer 3 Stunden. Schmelzpunkt der gebildeten Zimmtsäure 133° . Ausbeute 57 pCt.¹⁾

B. Benzalmalonsäure.

Wenn bei der Condensation von Benzaldehyd mit Malonsäure die Kohlensäureabspaltung verhindert wird, so entsteht Benzalmalonsäure. Die Benzalmalonsäure spaltet erst beim Schmelzen (bei $195 - 196^{\circ}$) Kohlensäure ab. Durch die Gegenwart, insbesondere aromatischer Basen, wird die Temperatur, bei welcher sie Kohlensäure verliert, erheblich, oft unter $100^{\circ 2)}$ herabgedrückt.

Erst durch Condensation von Benzaldehyd und Malonsäure mittels alkoholischem Ammoniak konnte, am besten bei einer Reactionstemperatur von $55 - 65^{\circ}$, die Benzalmalonsäure erhalten werden. Lässt man die Temperatur über 70° steigen, so spaltet sich schon theilweise Kohlensäure ab und man erhält Gemenge von Benzalmalonsäure und Zimmtsäure.

16. Benzaldehyd, Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak bei $55 - 65^{\circ}$.

1 Mol.-Gew. (1 g) frisch destillirter Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. (1.2 g anstatt 1 g) Malonsäure wurden mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak (ca. 8-proc.) [gemischt und $1\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade auf $55 - 65^{\circ}$ erhitzt. Alsdann wurde bei der gleichen Temperatur der Alkohol unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wurde in kaltem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es schied sich ein weisser, krystallinischer Körper aus, der nach dem Abfiltriren und Trocknen bei $190 - 193^{\circ}$ unter starker Zersetzung schmolz. Ausbeute 59 pCt. der berechneten.

¹⁾ Gegenüber der Ausbeute mit 2 Molekülen alkoholischem Ammoniak ist dieses Resultat sehr auffällig. Es ist seiner Zeit leider versäumt worden, das neutrale malonsaure Ammoniak zu prüfen, ob es wirklich neutrales Salz war. Es liegt der Verdacht nahe, dass beim Einengen des neutralen Salzes theilweise Dissociation in Ammoniak und saures Salz stattfand. Mit dieser Unsicherheit sind auch bei anderen Aldehyden und auch in der Reihe der Aldehydenmalonsäuren alle die Versuche behaftet, welche mit neutralem malonsaurem Ammoniak ausgeführt wurden.

²⁾ Nach Liebermann (diese Berichte 27, 283) spaltet die Benzalmalonsäure nach dem Auflösen in $1\frac{1}{2} - 2$ Mol.-Gew. Anilin erst bei $120 - 130^{\circ}$ Kohlensäure ab. Damit stehen die oben unter 1. und 2. angegebenen Versuche nicht ganz im Einklang, da nach ihnen die Kohlensäureabspaltung bei dem auch hier doch wohl gebildeten benzalmalonsauren Anilin schon bei Wasserbadtemperatur vor sich geht; es wäre freilich denkbar, dass bei meinen Versuchen der Entstehungszustand der Benzalmalonsäure in Gegenwart von Anilin den Unterschied bedingt.

Bei der Titration dieser rohen Säure verbrauchten 0.1238 g Substanz 11.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1133 g Benzal-malonsäure. Danach wäre die Säure im günstigsten Falle 91.5-procentig gewesen. Die Säure spaltet beim Kochen mit Wasser und sogar mit Alkohol leicht Kohlensäure ab und geht in Zimmtsäure über.

Claisen und Crismer bereiteten die Säure durch Condensation von Benzaldehyd und Malonsäure mittels Eisessig¹⁾. Sie geben den Schmelzpunkt der reinen Säure zu 195—196° unter Zersetzung an.

II. Anisaldehyd und Malonsäure²⁾.

A. *p*-Methoxyzimmtsäure.

Perkin³⁾ erhielt die Säure durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Rohr bei 175°. Schmp. 171°. Sie lässt sich leichter und in besserer Ausbeute, als nach Perkin's Reaction durch Condensation mittels Basen, besonders mittels Ammoniak, darstellen.

1. Anisylidenanilin und Malonsäure.

Das schon von H. Schiff⁴⁾ bereitete Anisylidenanilin wurde durch Zusammengeben gleicher Molekulargewichte Anisaldehyd (13.6 g) und Anilin (9.3 g) erhalten. Nach einstündigem Stehenlassen war die Mischung erstarrt. Das Product schmolz nach dem Trocknen bei 53° und wurde direct mit Malonsäure umgesetzt.

1 Mol.-Gew. (2.1 g) Anisylidenanilin und 1 Mol.-Gew. (1 g) Malonsäure wurden in je 2 g Alkohol gelöst, die Lösungen zusammengegossen und die Mischung auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, bis die Kohlensäure entwichen war und eine Probe beim Herausnehmen erstarrte. Durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure erhält man die *p*-Methoxyzimmtsäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 170° schmolz. Ausbeute etwa 40 pCt. der Theorie.

2. Anisylidenanilin und saures malonsaures Anilin.

Die Ausbeute an *p*-Methoxyzimmtsäure steigt auf 60—75 pCt., wenn man Anisylidenanilin und Malonsäure bei Gegenwart von einem Mol.-Gew. Anilin in Reaction bringt.

3. Anisaldehyd, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

a) Mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak. Ein Gemisch gleicher Molekulargewichte Anisaldehyd (1.3 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. ca. 8-procentigem alkoholischem Ammoniak übergossen. Der

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 135.

²⁾ Versuche 1—2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth, Versuche 3—4 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

³⁾ Jahresber. f. Chem. 1877, 72; vergl. auch Eigel, diese Berichte 20, 2530.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 150, 195.

entstehende krystallinische Niederschlag löste sich beim Erhitzen allmählich auf. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der ölige Rückstand ungefähr 2–3 Stunden in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Austreiben der Kohlensäure wurde die Masse fest. Das Reactionsproduct wurde in heissem Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Die *p*-Methoxyzimmtsäure schied sich in schwach gelb gefärbten Flocken ab, die ohne Zersetzung bei 172–174° schmolzen. Ausbeute 80–82 pCt.

b) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Ein Versuch mit den unter a) angegebenen Mengen Anisaldehyd und Malonsäure, der mit nur 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak angesetzt war, gab nach einstündigem Erhitzen einen fast weissen Rückstand, der in wenig heissem Wasser leicht löslich war. Aus der Lösung wurde durch Schwefelsäure ein weisser, flockiger Niederschlag vom Schmp. 169–171° erhalten. Ausbeute 91 pCt.

B. Anisylidenmalonsäure.

4. Anisaldehyd und neutrales malonsaures Ammoniak.

Bei einigen Versuchen, die nach 3a und 3b angesetzt wurden, entstanden unscharf und höher als 170° (zwischen 180 und 200°) unter Zersetzung schmelzende Producte. Wahrscheinlich war dabei Anisylidenmalonsäure entstanden. Einer dieser Versuche sei beschrieben:

1.3 g frisch destillirter Anisaldehyd und 1.4 g neutrales malonsaures Ammoniak wurden, mit etwas Alkohol überschichtet, auf einem lebhaft siedenden Wasserbade gerade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in der Kälte in wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es fiel eine Säure in gelblichen Flocken aus, die nach dem Trocknen bei 185–190° unter starkem Aufschäumen schmolz. Ausbeute 1.4 g, entsprechend 66 pCt. Anisylidenmalonsäure. Versuche, die unscharf schmelzende und vielleicht mit *p*-Methoxyzimmtsäure verunreinigte Anisylidenmalonsäure umzukrystallisiren, scheiterten. Schon beim Kochen mit Alkohol spaltete sie leicht 1 Mol. Kohlensäure ab und ging in *p*-Methoxyzimmtsäure vom Schmp. 169–171° über.

III. Piperonal und Malonsäure¹⁾.

A. Piperonylacrylsäure.

Die Piperonylacrylsäure wurde von Lorenz²⁾ nach dem Perkin'schen Verfahren durch Condensation von Piperonal mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat als eine bei 232° schmelzende Säure erhalten. In kürzerer Zeit und in sehr guter Ausbeute lässt sie sich aus Aldehyd und Malonsäure unter dem Einfluss von Basen (besonders von Ammoniak) erhalten.

¹⁾ Versuche 1–2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

Versuche 3–5 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

²⁾ Diese Berichte 13. 757.

1. Piperonalanilin und Malonsäure.

Gleiche Molekulargewichte Piperonalanilin (Schmp. 65°), nach Klinger bereitet¹⁾, und Malonsäure wurden je in wenig Alkohol gelöst, gemischt und die Mischung auf dem Wasserbade bis zur Vollendung der Kohlensäureabspaltung erwärmt. Aus dem Reactionsproduct liess sich durch verdünnte Säure Piperonylacrylsäure vom Schmp. 237°, freilich nur in geringer Ausbeute, gewinnen.

2. Piperonalanilin und saures malonsaures Anilin.

Die Ausbeute beim vorigen Versuche verbesserte sich wesentlich, als auf 1 Mol.-Gew. Piperonal und 1 Mol.-Gew. Malonsäure bei der Condensation 2 Mol.-Gew. Anilin angewandt wurden. Ausbeute etwa 60 pCt. der Theorie.

3. Piperonal, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

a) Mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak. Ein Gemenge gleicher Molekulargewichte Piperonal (1.5 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. ca. 8-procentigem alkoholischem Ammoniak übergossen. Der Alkohol wurde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade verdampft. Der Rückstand, welcher manchmal ölig, manchmal fest war, wurde 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, sodass er allseitig vom Dampf umspült war. Nur bei den öligen Producten beobachtete man eine heftige Kohlensäureentwicklung, die nach der angegebenen Zeit beendigt ist. Das Reactionsproduct wurde in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die Piperonylacrylsäure scheidet sich in gelblichen Flocken ab. Das Rohproduct schmilzt bei 220—225° und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ohne Zersetzung bei 232—234°. Die Ausbeute beträgt 78 pCt. der berechneten.

b) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Der Versuch wurde im Uebrigen genau wie unter a) ausgeführt. Die gebildete Säure fiel durch verdünnte Schwefelsäure in weissen Flocken in völlig reinem Zustande vom Schmp. 230—232° aus, sodass ein Umkrystallisiren nicht erforderlich war. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der berechneten. Bei der Titration brauchten 0.1009 g Substanz 5.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.09994 g reiner Säure. Die Piperonylacrylsäure war also 99-procentig.

B. Piperonalmalonsäure.

Die noch nicht bekannte Piperonalmalonsäure liegt wahrscheinlich in der auf folgendem Wege erhaltenen Säure vor.

4. Piperonal, Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak.

Eine Mischung gleicher Molekulargewichte Piperonal (1.5 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak unter häufigem Umschütteln bis zur Lösung des zunächst entstandenen Niederschlages auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Alsdann wurde der Alkohol langsam bei einer Temperatur von 60—70° verdunstet. Der Rück-

¹⁾ Diese Berichte 14, 792.

stand wurde in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge aufgenommen und mit Schwefelsäure versetzt. Es schieden sich weisse Flocken einer Säure ab, die im trocknen Zustande bei 190—195° unter starker Zersetzung schmolzen. Bei einem Versuche, sie aus Alkohol umzukrystallisiren, spaltete sie Kohlensäure ab und schmolz alsdann bei 233° ohne Zersetzung.

5. Piperonal und neutrales malonsaures Ammoniak.

Der Versuch wurde mit den gleichen Mengen genau wie unter 4 ausgeführt und dabei 1.4 g einer Säure (entsprechend ungefähr 60 pCt. Piperonalmalonsäure) gewonnen, die bei 190—195° unter Zersetzung schmolz und der Hauptmenge nach aus Piperonalmalonsäure bestehen dürfte. Lässt man bei Versuch 4 und 5 die Temperatur des Wasserbades über 70° steigen, so entsteht unter Kohlensäureabspaltung Piperonylacrylsäure.

IV. *o*-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure¹⁾.

o-Nitrozimmtsäure.

Die früher schon auf verschiedenen anderen Wegen erhaltene *o*-Nitrozimmtsäure, deren Schmelzpunkt nach Tiemann und Oppermann²⁾ bei 237°, nach Baeyer³⁾ bei 240° liegt, lässt sich auch aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure mittels Anilin erhalten. Die Versuche ergaben jedoch, dass die *o*-Nitrozimmtsäure nur erhalten wird, wenn man zuvor das *o*-Nitrobenzylidenanilin gewinnt und mit diesem die Condensation ausführt.

1. *o*-Nitrobenzaldehyd, Anilin und Malonsäure.

Wurde *o*-Nitrobenzaldehyd mit Anilin in molekularem Verhältniss zusammengegeben und dieses Gemisch sofort mit 1 Mol.-Gew. Malonsäure in Alkohol in Reaction versetzt, so wurden stets harzige Producte erhalten.

2. *o*-Nitrobenzylidenanilin⁴⁾ und Malonsäure.

Erwärmt man gleiche Molekulargewichte *o*-Nitrobenzylidenanilin und Malonsäure in wenig Alkohol eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so

¹⁾ Gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

²⁾ Diese Berichte 13, 2060.

³⁾ Diese Berichte 13, 2257.

⁴⁾ Das noch nicht bekannte *o*-Nitrobenzylidenanilin wurde aus gleichen Mol.-Gew. *o*-Nitrobenzaldehyd (4.5g) und Anilin (2.8g) durch zehnminutenlanges Erwärmen auf dem Wasserbade gewonnen. Das erhaltene Oel wurde unter Zusatz von wenig Aether und Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destillirt. Das *o*-Nitrobenzylidenanilin ging unter 15 mm Druck bei 220° als gelbe, dickflüssige Masse über, die sehr bald erstarrte und nach dem Umkrystallisiren aus 80-procentigem Alkohol bei 69.5° schmolz. Der Körper krystallisirt in grossen, hellgelben Blättchen und destillirt auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt.

$C_{13}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 12.38.

Gef. » 12.34, 12.36.

erhält man nach dem Eingliessen der Masse in etwas mehr, als die berechnete Menge verdünnter Salzsäure *o*-Nitrozimmtsäure in einer Ausbeute von 50 pCt. der berechneten. Die Säure schmolz, nach dem Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol, bei 237°

V. *m*-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure¹⁾.

A. *m*-Nitrozimmtsäure.

Die bekannte *m*-Nitrozimmtsäure, deren Schmelzpunkt zu 196—197° angegeben wird, kann durch Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure unter dem Einfluss von Basen auf folgenden Wegen erhalten werden.

1. *m*-Nitrobenzylidenanilin und Malonsäure.

Gleiche Molekulargewichte *m*-Nitrobenzylidenanilin²⁾ und Malonsäure, je in wenig Alkohol gelöst, wurden gemischt und einige Zeit erwärmt. Das Reactionsproduct wurde in etwas mehr, als die berechnete Menge verdünnter Salzsäure eingegossen. Der sich abscheidende Krystallbrei wurde abgesaugt und aus 90-procentigem Alkohol einmal umkrystallisirt. Die Säure schmolz, alsdann bei 195—196°. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der berechneten.

2. *m*-Nitrobenzaldehyd, Anilin und Malonsäure.

Wird *m*-Nitrobenzaldehyd mit der molekularen Menge Anilin zusammengegeben und das Gemenge sofort mit dem gleichen Molekulargewicht Malonsäure wie unter 1. in Reaction versetzt, so wird die *m*-Nitrozimmtsäure ebenfalls in der Ausbeute von 50 pCt. der berechneten erhalten.

3. *m*-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

Bei allen Versuchen, bei welchen die *m*-Nitrozimmtsäure mittels Ammoniak bereitet wurde, enthielten die Rohproducte fast regelmässig etwas *m*-Nitrobenzalmalonsäure, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol beseitigt werden konnte. Deshalb sind die bei diesen Versuchen angegebenen Ausbeuten stets auf umkrystallisirtes Material bezogen.

a) Mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak. Gleiche Molekulargewichte *m*-Nitrobenzaldehyd (1.3 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 0.9 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. ca. 8 proc. alkoholischem Ammoniak zusammengegeben und auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen war. Als dann wurde der Alkohol verdampft und der ölige Rückstand 2 Stunden in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die ölige Masse erstarrte, wurde dann in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Die sich aus-

¹⁾ Versuche 1—2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

Versuche 3—6 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

²⁾ Zu den Versuchen wurde rohes *m*-Nitrobenzylidenanilin verwendet, welches nach kurzem Erwärmen gleicher Moleküle *m*-Nitrobenzaldehyd und Anilin beim Erkalten krystallisirte und bei 61° schmolz, während der Schmelzpunkt der reinen Verbindung bei 73° liegen soll.

scheidende Säure wurde abfiltrirt, getrocknet und zur Befreiung von *m*-Nitrobenzalmalonsäure aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 195°. Ausbeute 72 pCt. der berechneten.

b) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Wurde der Versuch a) nur mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak in sonst gleicher Weise durchgeführt, so entstand die *m*-Nitrozimmtsäure in einer Ausbeute von 62 pCt. der berechneten. Schmp. 195°.

4. *m*-Nitrobenzaldehyd und neutrales malonsaures Ammoniak.

Gleiche Molekulargewichte *m*-Nitrobenzaldehyd (1.3 g) und neutrales malonsaures Ammoniak (1.4 g anstatt 1.2 g) wurden mit wenig Alkohol zu einem Brei angerührt, der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand einige Stunden im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Es entstand eine feste, krystallinische Masse, welche in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt wurde. Die ausfallende Säure schmolz bei 195°. Ausbeute 69 pCt. der berechneten.

B. *m*-Nitrobenzalmalonsäure.

Die schon von Stuart¹⁾ beschriebene *m*-Nitrobenzalmalonsäure (Schmp. 205°) entstand nur in untergeordneter Menge bei allen bisher angeführten Condensationen von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Malonsäure, bei denen die Temperatur mehrere Stunden auf 100° gehalten war. Sie lässt sich aber in fast reinem Zustande auf folgende Weise gewinnen.

5. *m*-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak.

1.3 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 1.2 g Malonsäure wurden mit 2 Mol.-Gew. ca. 8 proc. alkoholischem Ammoniak zusammengegeben und das Gemenge bei einer Temperatur von 60—70° zur Trockne gedampft. Der zum Theil noch ölige Rückstand wurde in warmem Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die ausfallenden gelben Flocken schmolzen unter starker Zersetzung bei 202—204°. Ausbeute 1.2 g, entsprechend 59 pCt. der berechneten Menge *m*-Nitrobenzalmalonsäure.

6. *m*-Nitrobenzaldehyd und neutrales malonsaures Ammoniak.

Bei diesem Versuche wurden dieselben Mengen wie unter 4., nach Verreiben mit etwas Alkohol, auf eine Temperatur von 60—70° erhitzt. Schmelzpunkt der gewonnenen Säure 202—204°. Ausbeute 56 pCt. der berechneten.

Durch Umkrystallisiren konnte die bei 202—204° schmelzende Säure nicht gereinigt werden, da sie durch kochenden Alkohol in Kohlensäure und *m*-Nitrozimmtsäure zerlegt wurde.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 47, 157.

Die Titration der rohen Säure vom Schmp. 202—204° zeigte, dass sie nahezu aus reiner *m*-Nitrobenzalmalonsäure bestand. 0.1797 g Substanz verbrauchten 14.55 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1724 g oder nahezu 96 pCt. *m*-Nitrobenzalmalonsäure.

VI. *p*-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure¹⁾.

A. *p*-Nitrozimmtsäure.

Die bekannte *p*-Nitrozimmtsäure, deren Schmelzpunkt zu 285—286° angegeben wird, konnte ähnlich den anderen isomeren Nitrozimmtsäuren durch Condensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Malonsäure unter dem Einfluss von Anilin und Ammoniak erhalten werden.

1. *p*-Nitrobenzaldehyd, Anilin und Malonsäure.

Gleiche Molekulargewichte *p*-Nitrobenzaldehyd (1.5 g) und Malonsäure (1.3 g anstatt 1 g) wurden je in wenig Alkohol gelöst und zusammen mit 1 Mol.-Gew. (0.9 g) Anilin ungefähr 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in etwas mehr, als die berechnete Menge verdünnter Salzsäure fiel *p*-Nitrozimmtsäure aus, welche bei 284—285° schmolz. Die Ausbeute betrug ca. 75 pCt. der berechneten.

2. *p*-Nitrobenzylidenanilin und Malonsäure.

Wurden zunächst gleiche Molekulargewichte *p*-Nitrobenzaldehyd und Anilin durch kurzes Erhitzen in Reaction gebracht, und das gebildete *p*-Nitrobenzylidenanilin, welches bei 93° schmolz²⁾, mit der gleichmolekularen Menge Malonsäure in wenig Alkohol zusammengegeben und erhitzt, so konnte keine *p*-Nitrozimmtsäure erhalten werden.

3. *p*-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

a) Mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak. Gleiche Molekulargewichte *p*-Nitrobenzaldehyd (1.3 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 0.9 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. ca. 8 proc. alkoholischem Ammoniak versetzt. Beim Erhitzen im lebhaft siedenden Wasserbade fand Lösung statt, und dann verdunstete der Alkohol. Das zurückbleibende Oel wurde allmählich fest und so lange noch weiter erhitzt, bis es staubtrocken geworden war. Die feste Masse wurde in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Die Säure fällt in schön glänzenden, schwach gelbgefärbten Nadelchen heraus, die nach dem Trocknen bei 287° schmelzen. Ausbeute 84 pCt. der berechneten.

b) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Wurde der unter a) beschriebene Versuch mit nur 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak ausgeführt, so war nach 2-stündigem Erhitzen im lebhaft siedenden Wasserbade, der nach dem Verdampfen des Alkohols zunächst gebildete ölige Rückstand erstarrt. Ausbeute an *p*-Nitrozimmtsäure 90 pCt. Schmp. 286°.

¹⁾ Versuche 1—2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

Versuche 3—4 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

²⁾ Der Schmelzpunkt des reinen *p*-Nitrobenzylidenanilins wird von Rohde (diese Berichte 25, 2053) zu 117—118° angegeben.

B. *p*-Nitrobenzalmalonsäure.

Die von Stuart¹⁾ gewonnene *p*-Nitrobenzalmalonsäure vom Schmp. 227° konnte auf folgende Weise erhalten werden.

4. *p*-Nitrobenzaldehyd und neutrales malonsaures Ammoniak.

1 Mol.-Gew. *p*-Nitrobenzaldehyd (1.3 g) und 1 Mol.-Gew. neutrales malonsaures Ammoniak (1.4 g anstatt 1.2 g) wurden mit wenig Alkohol angerührt und etwa 2 Stunden lang auf 60–70° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es schieden sich gelbe Krystalle ab, die bei 226° unter starker Zersetzung schmolzen. Ausbeute 54 pCt.

Die rohe Säure wurde titirt: 0.1181 g Substanz verbrauchten 9.15 g $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1084 g Nitrobenzalmalonsäure. Die Säure war danach ungefähr 92-procentig.

VII. Furfurol und Malonsäure²⁾.

A. Furfurylacrylsäure.

Die Säure, deren Schmelzpunkt nach den Angaben von C. Liebermann³⁾ bei 141° liegt, konnte mittels Anilin nicht, wohl aber mittels Ammoniak erhalten werden.

1. Furfurylidenanilin und Malonsäure.

Durch Erhitzen von Furfurylidenanilin⁴⁾ und Malonsäure in molekularem Verhältnisse auf dem Wasserbade und nachfolgendes Eingiessen in verdünnte Salzsäure wurden stets Harze erhalten, aus denen keine Furfurylacrylsäure gewonnen werden konnte.

2. Furfurol und saures malonsaures Anilin.

Gleiche Molekulargewichte Furfurol (1.9 g) und Anilin (1.9 g) wurden zusammengegeben und mit 1 Mol.-Gew. Malonsäure (2.1 g), in möglichst wenig Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt. Auch so konnte die Furfurylacrylsäure nicht erhalten werden.

Bei einem weiteren Versuche wurde zunächst Furfurol mit Malonsäure gemischt und das Anilin in Kältemischung langsam eingetropft. Die Masse wurde nach kurzer Zeit fest. Beim Versetzen mit Salz-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 43, 408 u. 47, 155.

²⁾ Versuche 1–2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

Versuche 3–4 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

³⁾ Diese Berichte 27, 286.

⁴⁾ Durch Verwischen gleicher Molekulargewichte Furfurol und Anilin erhielt Chalmot (Ann. d. Chem. 271, 12) Furalanilin vom Schmelzpunkt 58° und Siedepunkt 163–164° bei 19 mm Druck. Wir erhielten ein Oel, welches bei 14 mm Druck bei 158° als dunkelrothe Flüssigkeit überging. Obwohl es nicht erstarren wollte, benutzten wir es seines constanten, identischen Siedepunktes wegen direct zu dem obigen Versuche.

säure schieden sich in viel Wasser lösliche Krystalle ab, die aus Alkohol, in welchem sie mit rother Farbe löslich waren, in metallglänzenden, violetten Tafeln krystallisirten. Sie waren stickstoffhaltig. Beim Erwärmen mit Natronlauge zersetzten sie sich vollständig: die Farbe verschwand und trat nach dem Ansäuern nicht wieder auf. Mit Natriumcarbonat verschwand die Farbe beim Erwärmen ebenfalls, wurde aber durch Ansäuern wieder hervorgerufen. Der Körper wurde bisher nicht näher untersucht.

3. Furfurol, Malonsäure und 1 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak.

Gleiche Molekulargewichte Furfurol (1 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1.1 g) wurden mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Zunächst bildete sich eine dunkelrothe Lösung, die nach dem Verdunsten des Alkohols einen öligen Rückstand hinterliess, der so lange weiter erhitzt wurde, bis er zu erstarren anfang. Darauf wurde er in kochendem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich Furfurylacrylsäure in hellbraun gefärbten Flocken ab, die bei 134—136° schmolzen. Ausbeute nur 40 pCt. der berechneten.

Die rohe Säure wurde titirt: 0.1299 g Substanz verbrauchten 9.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1243 g Furfurylacrylsäure. Die Säure war danach ungefähr 96-procentig.

B. Furfuralmalonsäure.

Die hier angeführten Versuche wurden in der Absicht, Furfurylacrylsäure zu bereiten, angestellt, führten aber unerwarteter Weise zur Furfuralmalonsäure, ein Zeichen, dass bei der Furfuralmalonsäure die Kohlensäureabspaltung, auch bei Gegenwart von Ammoniak, verhältnissmässig schwer stattfindet. Der Schmelzpunkt der Furfuralmalonsäure wird von Marckwald¹⁾ zu 187°, von Liebermann²⁾ zu 205° unter Zersetzung angegeben.

4. Furfurol, Malonsäure und 2 Moleküle alkoholisches Ammoniak.

Gleiche Molekulargewichte Furfurol (1 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1.1 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak übergossen und in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die Masse löste sich mit dunkelrother Farbe. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde noch einige Stunden erhitzt und die gebildete Säure wie sonst mit Schwefelsäure gefällt. Die rohe Säure schmolz bei 190° unter starker Zersetzung. Auch bei diesen Versuchen war die Erhitzungsdauer von grossem Einfluss. Bei 3-stündigem Erhitzen wurde die Säure in einer Ausbeute von 37 pCt. und bei 6—7-stündigem Erhitzen von 73 pCt. erhalten.

Die rohe Säure wurde titirt. 0.1230 g Substanz verbrauchten 12.95 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1178 g Furfuralmalonsäure. Die titirte Säure enthielt danach höchstens 96 pCt. Furfuralmalonsäure.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1081.

²⁾ Diese Berichte 27, 285.

VIII. Cuminol und Malonsäure¹⁾.

A. Cumenylacrylsäure.

Die Gewinnung der bei 157—158° schmelzenden Cumenylacrylsäure gelang bisher am besten mittels Anilin. Bei Condensation mittels Ammoniak wurden manchmal abnorme Schmelzpunkte beobachtet, in denen vielleicht Andeutungen von Stereoisomeren zu erblicken sind, welche von C. Liebermann bei anderen aromatischen Acrylsäuren genauer studirt wurden.

1. Cuminalanilin und Malonsäure.

Gleiche Molekulargewichte Cuminalanilin²⁾ und Malonsäure wurden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Salzsäure wurden nur harzige Producte erhalten.

Als der gleiche Versuch im Trockenschrank bei 120° angestellt wurde, fand starke Kohlensäureentwicklung statt, und die Masse erstarrte nach einiger Zeit. Sie wurde in wenig Alkohol aufgenommen und in Salzsäure gegossen. Dabei schied sich eine Säure ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt der Cumenylacrylsäure (157°) zeigte. Die Ausbeute war jedoch sehr gering.

2. Cuminalanilin und saures malonsaures Anilin.

Bei diesem Versuche wurde das Cuminalanilin nicht vorher isolirt, sondern gleiche Molekulargewichte Cuminol (2 g) und Anilin (1.3 g) durch Erhitzen auf dem Wasserbade in Reaction versetzt und das so gebildete rohe Cuminalanilin mit einem zweiten Molekulargewichte (1.3 g) Anilin und 1 Mol.-Gew. Malonsäure (1.8 g anstatt 1.4 g) versetzt und wie oben behandelt. Die Ausbeute an Cumenylacrylsäure betrug alsdann 50 pCt. der berechneten Menge.

3. Cuminol, Malonsäure und 1 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak.

Die Versuche zeigen, dass es auf diese Weise schwer ist, reine Cumenylacrylsäure in einigermaassen annehmbarer Ausbeute zu erhalten.

1 Mol.-Gew. frisch destillirtes Cuminol (1.5 g) und 1 Mol.-Gew. Malonsäure (1.2 g anstatt 1.06 g) wurden mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem ca. 8 proc. Ammoniak umgesetzt und zwar:

a) Bei Wasserbadtemperatur. Das mit Schwefelsäure ausgefällte Rohproduct liess beim Kochen mit Alkohol ein Krystallpulver fallen, das merkwürdiger Weise bei 165—170° unter starker Zersetzung schmolz, bei der Titration aber Zahlen gab, die auf das Vorliegen von Cumenylacrylsäure deuten:

¹⁾ Versuche 1 und 2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

Versuch 3 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

²⁾ Das Cuminalanilin wurde aus Cuminol und Anilin durch Erhitzen eines molekularen Gemenges auf dem Wasserbade erhalten. Es siedete als klares, gelbes Oel unter 15 mm Druck bei 206—207°.

0.1241 g Substanz brauchten 5.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, was 0.1121 g Cumenylacrylsäure entsprechen würde. Danach enthielte die Säure ungefähr 90 pCt. Cumenylacrylsäure.

Bei dem zweiten Versuch wurde das Product mit Ligoïn längere Zeit digerirt. Aus der Lösung krystallisirten beim Verdunsten des Lösungsmittels glänzende, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 155–156°. Auch dieses Product wurde titirt:

0.1073 g Substanz verbrauchten 5.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1007 g Cumenylacrylsäure. Die Säure wäre danach ungefähr 94-procentig.

b) Bei einer Temperatur nicht über 70°. Der Alkohol wurde unter Evacuiren fortgenommen. Das Product wurde in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die ausfallende Säure schmolz nach dem Trocknen bei 135–140° ohne Zersetzung. Da die Cuminalmalonsäure nach Widman¹⁾ in wasserfreiem Zustande bei 137° ohne Zersetzung schmilzt, so wurde zunächst das Vorliegen dieser vermuthet. Die Titration lässt aber eher auf unreine Cumenylacrylsäure schliessen. 0.1107 g Substanz verbrauchten 4.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.0931 g. Diese Zahlen deuten auf ungefähr 84-procentige Cumenylacrylsäure.

B. Cuminalmalonsäure.

Auch die Cuminalmalonsäure, welche nach Widman (l. c.) mit Krystallwasser bei 89–90°, mit Krystallbenzol bei 96–97° und wasserfrei bei 137° ohne Zersetzung schmilzt, konnte durch das im Folgenden zu beschreibende Verfahren nur schwer erhalten werden.

4. Cuminol, Malonsäure und 2 Mol. alkoholisches Ammoniak.

Der Versuch wurde wie unter 3b angestellt, nur dass anstatt 1 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak deren 2 angewandt wurden. Durch Schwefelsäure wurden schmutzig-gelbe Flocken gefällt, die auf dem Wasserbade bei 85–90° unter Zersetzung schmolzen. Sonderbarer Weise konnte das Product nicht umkrystallisirt werden, weil es dabei ziemlich glatt in Cumenylacrylsäure unter Kohlensäureentwicklung überging.

IX. Zimmtaldehyd und Malonsäure²⁾.

A. Cinnamenylacrylsäure.

Die bekannte Cinnamenylacrylsäure vom Schmp. 165° lässt sich aus Zimmtaldehyd und Malonsäure auch mittels Basen bereiten. Die Säure wurde, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, bisher aber nur bei Anwendung von Anilin als Condensationsmittel erhalten; bei Anwendung von Ammoniak dagegen blieb die Kohlensäureabspaltung

¹⁾ Diese Berichte 22, 2266.

²⁾ Versuch 1 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.
Versuch 2 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

selbst bei Temperaturen bis 100° noch aus, sodass auf diese Weise lediglich die Cinnamylidenmalonsäure gewonnen werden konnte.

1. Cinnamylidenanilin und Malonsäure.

Gleiche Molekulargewichte Zimmtanilid¹⁾ (2.1 g) und Malonsäure (1 g). Beide in je 2 g Alkohol gelöst, wurden zusammen gegeben und dann ungefähr $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Alkohol und Kohlensäure entwichen. Beim Eintragen des Reactionsproductes in Salzsäure schieden sich dünne, weissglänzende Tafeln ab, die in Alkohol löslich waren und bei $163-165^{\circ}$ schmolzen. Die Ausbeute betrug ungefähr 70 pCt. der berechneten.

Versuche mit Zimmtaldehyd und 1 Mol. Anilin ohne vorherige Reinigung des Zimmtanilids und ebenso Versuche mit 2 Mol. Anilin hatten theils ein wenig gutes, theils gar kein Ergebniss.

B. Cinnamylidenmalonsäure.

2. Zimmtaldehyd, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

a) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Der erste Versuch wurde in der Erwartung angestellt, zur Cinnamensylacrylsäure zu gelangen. Es entstand aber trotz voller Wasserbadtemperatur die Cinnamylidenmalonsäure.

Gleiche Molekulargewichte frisch destillirter Zimmtaldehyd (1.3 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1.03 g), am besten mit etwas Alkohol zur Lösung gebracht, wurden mit 1 Mol.-Gew. ca. 8 proc. alkoholischem Ammoniak auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine braune Krystallmasse. Sie wurde in wenig Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Es fiel eine Säure in gelben Flocken aus, die durch ihren Schmelzpunkt ($200-204^{\circ}$ unter lebhafter Zersetzung) sich als Cinnamylidenmalonsäure erwies. Die Ausbeute betrug 60 pCt. der berechneten Menge. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz die Säure bei 207° . Der Schmelzpunkt der aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirten reinen Säure liegt nach Stuart²⁾ und nach Liebermann³⁾ bei 208° unter starker Kohlensäureentwicklung.

Bei einem Versuche, die Ausbeute durch Herabsetzen der Reactionstemperatur auf $60-70^{\circ}$ und Verdunsten des Alkohols unter Evacuiren zu erhöhen, wurden ebenfalls nur 60 pCt. der berechneten Menge einer Säure von dem gleichen Schmelzpunkt $200-204^{\circ}$ erhalten. Die hier gewonnene Säure wurde titirt:

0.0950 g Substanz verbrauchten 8.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.0916 g oder annähernd 96 pCt. Cinnamylidenmalonsäure.

b) Mit 2 Mol. alkoholischem Ammoniak. Die unter 1a angegebenen Mengen Zimmtaldehyd und Malonsäure wurden anstatt mit 1 Mol.-Gew. mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak versetzt. Es fiel zunächst

¹⁾ Das Zimmtanilid wurde nach Döbner und Miller (diese Berichte 16, 1665) dargestellt und schmolz in Uebereinstimmung mit dem dort Mitgetheilten, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei 109° .

²⁾ Journ. chem. Soc. 49, 365.

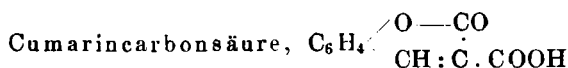
³⁾ Diese Berichte 28, 1438.

ein schwach gelb gefärbter Körper aus, der sich beim Erwärmen auf einem lebhaft siedenden Wasserbade nur sehr schwer und unter intensiver Rothfärbung wieder auflöste. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein röthliches Oel, welches nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Auch bei dem ersten in dieser Richtung angestellten Versuche wurde, in der Absicht zur Acrylsäure zu gelangen, noch 3 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die dann wie sonst gefällte Säure schmolz bei $194-197^{\circ}$ unter starker Kohlensäureentwicklung und nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 207° . Ausbeute 58 pCt.

Weitere Versuche zeigten, dass bei kürzerer Erhitzungsdauer die Ausbeuten erheblich grösser wurden. So ergaben Versuche, bei denen der Alkohol rasch, zum Theil unter Zuhülfenahme des Vacuums, verdampft wurde, im Durchschnitt 85 pCt. der berechneten Ausbeute an Cinnamylidenmalonsäure.

X. Salicylaldehyd und Malonsäure.

Beim Salicylaldehyd verliefen die Versuche etwas anders als bei den bisher behandelten Aldehyden: Hier blieb nämlich die Kohlensäureentwicklung unter allen Umständen aus, da die gebildete Salicylidenmalonsäure intramolekular Wasser abspaltete und Cumarincarbonsäure lieferte.



1. Salicylidenanilin und Malonsäure.

2.4 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 1.9 g Anilin (1 Mol.) werden nach Zugabe von 2.5 ccm Alkohol stehen gelassen. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur hat sich Salicylidenanilin (Schmp. 50.5°)¹⁾ abgeschieden. Man bringt das Salicylidenanilin auf dem Wasserbade wieder zur Lösung in der Mutterlauge und trägt es noch warm in eine ebenfalls warme Lösung von 2.1 g (1 Mol.) reiner Malonsäure in ungefähr 2 ccm Alkohol. Aus der Mischung wird der Alkohol durch ungefähr 2-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vertrieben. Die rückständige, grauweiße, erstarrte Masse wird mit ca. 20 ccm Wasser verrieben, 4–5 ccm concentrirter Salzsäure hinzugegeben und einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei abfiltrirt, ausgewaschen, im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Es wurden 3 g, entsprechend 80 pCt. der berechneten Menge, Cumarincarbonsäure erhalten vom Schmp. $185-187^{\circ}$ unter Zersetzung. Die reine Cumarincarbonsäure schmilzt nach Stuart²⁾ bei 187° unter Zersetzung.

2. Salicylaldehyd, Malonsäure und Anilin.

Gleiche Molekulargewichte Salicylaldehyd (4.8 g) und Malonsäure (4.3 g anstatt 4.1 g) wurden unter Zusatz von 5 ccm Alkohol auf dem Wasserbade

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 241, 344.

²⁾ Journ. chem. Soc. 49, 366. Siehe auch Bechert, Journ. f. prakt. Chem. 50, 25.

gelöst. Zu der noch warmen Lösung wurde alsdann 1 Mol.-Gew. Anilin (4.5 g anstatt 3.7 g) hinzugegeben und das Ganze, obwohl schon nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde Erstarren eintrat, 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie oben und gab 6 g, entsprechend 80 pCt., Cumarincarbonsäure vom Schmp. 186—187°.

3. Salicylaldehyd und saures malonsaures Anilin.

1 Mol.-Gew. Malonsäure (4.3 g anstatt 4.1 g) wurde in Alkohol eben gelöst, 1 Mol.-Gew. Anilin (3.9 g anstatt 3.7 g) hinzugegeben, sogleich 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd (4.8 g) zugefügt und bis zur Verdunstung des Alkohols auf dem Wasserbade erhitzt. Des Weiteren wurde wie oben verfahren und dabei eine Ausbeute von 5.8 g, entsprechend ungefähr 78 pCt., Cumarincarbonsäure erhalten. Schmelzpunkt des Rohproductes 184—185°.

Erhitzt man bei den unter 1, 2 und 3 angeführten Versuchen längere Zeit auf dem Wasserbade, so wird die Ausbeute scheinbar besser. Bei einigen Versuchen wurden 6.5 und 7.4 g fester Producte mit Salzsäure abgeschieden; aber diese schmolzen wesentlich niedriger als Cumarincarbonsäure, im ersten Falle bei 152—157° und im zweiten sogar bei 129° und waren Beide stark stickstoffhaltig.

4. Salicylaldehyd, Malonsäure und Ammoniak.

1 Mol.-Gew. Malonsäure wurde in Alkohol gelöst, durch Einleiten von Ammoniakgas neutralisirt, 1 Mol. Salicylaldehyd hinzugegeben und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Auch so entstand Cumarincarbonsäure, deren Ausbeute nicht genau ermittelt wurde, zumal auch hier oft zu niedrig schmelzende, stickstoffhaltige Producte beobachtet wurden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

442. Emil Fischer: Verhalten des 2-Amino-6-8-dioxypurins gegen Chlorphosphor.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. October.)

Bevor die Synthese des Chlorguanins aus dem Trichlorpurin gelungen war, habe ich versucht, das 2-Amino-6.8-dioxypurin, dessen Bildung aus dem Bromguanin früher von mir beschrieben wurde¹⁾, wieder in Chlorguanin und Guanin zurück zu verwandeln. Obschon das Ziel nicht erreicht wurde, will ich doch den Versuch mittheilen, weil das Resultat, im Vergleich mit den sonstigen Beobachtungen in der Puringruppe, auffällig ist.

¹⁾ Diese Berichte 30, 572.