

Constitution dem Anthrachinon ähnlich. Die Farbe ist rein gelb. Es ist unlöslich in Ligroin, Essigester, Aether, Benzol, Aceton, schwer löslich in Eisessig, ziemlich leicht löslich nur in Chloroform. Die Analysenzahlen sind sämmtlich etwas zu niedrig, da die Substanz nicht vollkommen aschefrei zu erhalten war.

0.1362 g Sbst.: 9.7 ccm N (15°, 765 mm). — 0.2005 g Sbst.: 0.4501 g CO₂, 0.0986 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₃N₂S. Ber. C 61.77, H 5.44, N 8.48.

Gef. » 61.22, » 5.46, » 8.30.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

156. M. Henze: Condensation von Benzylcyanid mit Fumarsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. März.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte 32, 3059) habe ich gezeigt, dass sich 2 Mol. Benzylcyanid mit je 1 Mol. Benzaldehyd unter der Einwirkung von Natriumäthylat zu dem Nitril der symmetrischen Triphenylglutarsäure vereinigen. Die Erklärung für diese Reaction ergab sich aus der Beobachtung, dass eine einfache Anlagerung von Benzylcyanid an das ungesättigte, von V. Meyer beschriebene Benzylidenbenzylcyanid stattfand. Es war nun von Interesse zu versuchen, wie sich Benzylcyanid unter obigen Bedingungen gegen andere ungesättigte Verbindungen verhält, und zwar wurde zu diesem Zweck zunächst Fumarsäureester gewählt. Es hat sich herausgestellt, dass hier der Vorgang bei Weitem nicht so einfach verläuft, sodass die Versuche noch nicht abgeschlossen sind. Aeussere Umstände veranlassen mich, die begonnene Arbeit auf einige Zeit zu unterbrechen, und ich bitte durch diese vorläufige Mittheilung mir die weitere Aufklärung dieser Verhältnisse überlassen zu wollen.

Anfangs wurden stets molekulare Mengen von Benzylcyanid mit Fumarsäureester unter Zusatz von Natriumäthylat in Wechselwirkung gebracht. Im Laufe der Untersuchung zeigte es sich aber, dass die Condensation jedenfalls zwischen einem Mol. des Esters und je zwei Mol. Benzylcyanid erfolgt. Die Arbeitsweise war demnach folgende: Zu 2 Mol.-Gew. Benzylcyanid, die mit etwa dem 4—5-fachen Volumen absolutem Alkohol verdünnt waren, wurde 1 Mol.-Gew. Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben. Fügt man jetzt 1 Mol.-Gew. Fumarsäureester hinzu, so erwärmt sich das Gemisch ausserordentlich stark und verdickt sich unter schmutzigrüner Färbung. Man erhitzt noch ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad, lässt über Nacht stehen

und destillirt den Alkohol beinahe völlig im Vacuum ab. Es hinterbleibt so eine dickflüssige, dunkelbraune Schmiere, welche in wenig Wasser gelöst und mit Aether, eventuell im Hagemann'schen Apparat, von unveränderten Ausgangsmaterialien befreit wird. Säuert man mit verdünnten Säuren an, so trübt sich die braunrothe Flüssigkeit unter Abscheidung eines dicken, gelblichen Oeles, welches nach dem Ausäthern und Abdunsten des Aethers in gleicher Form zurückbleibt. Weder wochenlanges Stehen im Exsiccator bei Winterkälte brachte es zum Erstarren, noch liess sich aus einer ätherischen Lösung durch flüssige Kohlensäure eine feste Abscheidung beobachten. Bei der Destillation im Vacuum trat Zersetzung ein. Das Product zeigt in alkoholischer Lösung tief violetterothe Eisenchlorid-Reaction und löst sich sowohl in verdünnter Natronlauge, als auch zum grossen Theil in Natriumcarbonatlösung. Die neutralisirte Natronlaugenlösung giebt mit Metallsalzlösungen Niederschläge. Die weiteren Reinigungsversuche seien hier übergangen, erwähnt sei nur noch die Analyse des Kupfersalzes, welches durch Kupferacetat als hellgrüner Niederschlag aus der Natronlaugenlösung fällt und in absolutem Alkohol und Benzol löslich ist. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten flockig aus. Etwas Wasserzusatz lässt es völlig ausfallen. Im Vacuum getrocknetes Salz verliert bei 105° noch an Gewicht und zwar gaben dann

0.3159 g Sbst.: 0.6258 g CO_2 , 0.1268 g H_2O , 0.0445 g CuO .

Gef. C 54.03, H 4.46, Cu 14.07.

Die Condensation vollzieht sich auch in ätherischer Lösung mit alkoholfreiem Natriumäthylat, doch sind hierbei die Ausbeuten, so weit beobachtet wurde, eher geringer.

Zu fassbaren Körpern gelangte ich erst in Folge der Beobachtung, dass die Natronlaugenlösung des Rohproductes, namentlich, wenn dieselbe erwärmt worden war, beim Einleiten von Kohlensäure schimmernde Blättchen eines Natriumsalzes abschied. Nach einigen Versuchen wurde schliesslich so verfahren, dass das Rohproduct mit überschüssiger Sodalösung längere Zeit in Wasserbade erwärmt wurde, worauf sich beim Erkalten ein schwer lösliches, pulverförmiges Natriumsalz ausschied. Die Mutterlauge erhitzt man von Neuem unter gleichzeitigem Einengen, filtrirt und wiederholt dies, bis schliesslich keine Ausscheidung des Salzes mehr erfolgt. Als Rückstand bleibt, neben etwas phenylessigsäurem Natrium, das Salz einer anfangs öligen, in Wasser löslichen Säure. Von dieser wird zuletzt noch die Rede sein. Man erhält dieselbe übrigens auch, wenn man nach längerem Erhitzen des Rohproductes mit Natriumcarbonat ansäuert. Es fällt dann ein gelber, fadenziehender Körper aus, der mit viel Wasser erwärmt wird, wobei die eben erwähnte, anfangs ölige Säure in Lösung geht. Zurück bleibt ein beim Erkalten fest werdender Körper,

der in der Hauptsache beim Erwärmen mit Natriumcarbonat das schwer lösliche Natriumsalz liefert. Ich bezeichne dasselbe als

Mononatriumsalz.

Aus Wasser krystallisirt es in schönen, atlasglänzenden Blättchen; bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in wohlausgebildeten, tafelförmigen Krystallen. Es sei erwähnt, dass mitunter auch Nadelchen beobachtet wurden, die ein zweites Salz vermuthen liessen. Es dürfte aber hier sicher Dimorphismus vorliegen; denn nicht nur war die Löslichkeit die gleiche, sondern sorgfältig ausgelesene Nadelchen lieferten beim Umkrystallisiren in der Hauptsache wieder Blättchen. In verdünntem Alkohol ist das Salz, je nach dessen Concentration, mehr oder minder schwer löslich. Die Analyse des bei 140—150° getrockneten Salzes ergab:

0.3894 g Sbst.: 0.0715 g Na_2SO_4 , Na 5.99. — 0.1828 g Sbst.: 0.0327 g Na_2SO_4 , Na 5.80.

Mit etwas verdünnter (10-proc.) Natronlauge übergossen, geht das Salz sofort in Lösung. In wenigen Augenblicken trübt sich jedoch die Lösung unter Abscheidung eines neuen und zwar eines

Dinatriumsalzes.

Dieses ist im Gegensatz zu Obigem in Wasser äusserst leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten über Schwefelsäure in Warzen aus. Von Alkohol, auch von absolutem, wird es aufgenommen und krystallisirt in büschelförmigen, weissen Nadelchen.

Bei 105° getrocknet lieferten:

0.2781 g Sbst.: 0.0946 g Na_2SO_4 , Na 11.04.

Die wässrige Lösung des Salzes reagirt stark alkalisch. Beim Einleiten von Kohlensäure trübt sie sich unter Ausscheidung der charakteristischen glänzenden Blättchen des Mononatriumsalzes. Dies Letztere bleibt durch Kohlensäure intact, dürfte also einer Carboxylgruppe angehören. Beim Ausäuern mit einer Mineralsäure findet dagegen Zersetzung statt. Es fällt ein weisser, fester Körper aus. Nicht völlig reines Salz liefert ein klebriges, nicht leicht fest werdendes Product. In Folge der bisherigen Beobachtungen bezeichne ich den Körper mit allem Vorbehalt als

Lacton.

Aus vollkommen reinem Natriumsalz bereitet, zeigt es den Schmp. 204—205°, indem es wenige Grade unterhalb etwas sintert. Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen, mit Ausnahme von Aether und Petroläther. Aus Essigester erhält man bei längerem Stehen kurze, derbe Krystallindividuen. Die Krystallisationstendenz ist nicht gross. Zur Verbrennung wurde das Lacton im Vacuum oder bei 100° getrocknet.

0.2573 g Sbst.: 0.6794 g CO₂, 0.1106 g H₂O. — 0.1887 g Sbst.: 0.4980 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 16.5 ccm N (14°, 744 mm). — 0.1820 g Sbst.: 13.6 ccm N (14°, 760 mm).

Gef. C 72.01, 71.98, H 4.77, 4.64, N 8.73, 8.90.

Natronlauge nimmt das Lacton leicht auf unter Abscheidung des Dinatriumsalzes, welches durch Kohlensäure in das Mononatrium Salz übergeht. Letzteres wird schon bei schwachem Erwärmen des Lactons mit Sodalösung direct gebildet. Durch Brom wird die Chloroformlösung des Lactons nicht entfärbt. Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt es leicht.

Als weiteres Derivat wurde bisher noch der

Methylester

erhalten. Er wird leicht beim Kochen des in Methylalkohol suspendirten Mononatriumsalzes mit überschüssigem Jodmethyl gebildet. Ist alles Natrium Salz verschwunden, so giesst man nach dem Abdunsten des überschüssigen Methyljodids und Alkohols in Wasser. Das bald erstarrende Product wird gewaschen und aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aether (in Letzterem ist es sehr schwer löslich) in concentrisch gruppirten, glänzenden Täfelchen erhalten. Schmp. 156°.

0.1668 g Sbst.: 0.4444 g CO₂, 0.0687 H₂O. — 0.1968 g Sbst.: 13.6 ccm N (13°, 761 mm).

Gef. C 71.27, H 4.29, N 8.18.

Wässrige Natronlauge oder Sodalösung verseifen den Ester ausserordentlich leicht und zwar je nach dem Alkali unter Bildung des Dinatrium- oder Mononatrium-Salzes. Die eigentlich erwartete Eisenchloridreaction zeigt der Ester nicht. Dagegen liefert er eine Natrium- resp. Kupfer-Verbindung.

Es zeigt sich dies deutlich, wenn man den Ester mit etwas Alkohol übergiesst und nun einige Tropfen verdünnte Natriumäthylatlösung zugiebt. Sofort tritt Lösung ein. Versetzt man dieselbe mit alkoholischem Kupferacetat, so färbt sie sich gelbgrün und bei Zusatz von Aether oder etwas Wasser fällt ein flockiges, krystallinisch werdendes Kupfersalz aus. Es ist bisher noch nicht analysirt worden.

Die Bildung einer Kupferverbindung macht die Anwesenheit eines durch negative Gruppen beeinflussten Methylens sehr wahrscheinlich, um so mehr als Hydroxylamin mit dem Ester reagirt und somit in einer Carbonylgruppe eines dieser negativen Radicale zu vermuthen ist.

Oxim.

Die wässrig-alkoholische Lösung des Esters wird mit der 3—4-fachen Menge freien Hydroxylamins einige Stunden auf dem Wasser-

Alle bisher beobachteten Reactionen und Verbrennungen (nur die Analyse des Esters stimmt nicht gut) tragen einem derartig constituirten Körper am glattesten Rechnung. Die endgiltige Formulirung wird ein eingehenderes Studium ermöglichen.

Es bliebe noch ein Wort über die bereits im Anfang erwähnte, beim Behandeln des ursprünglichen Reactionsproductes mit Natriumcarbonat nebenbei, vielleicht secundär aus dem krystallinen Mononatriumsalz entstehende Säure zu sagen. Dieselbe bildet roh ein gelbliches Oel. Ihr Kupfersalz diene zur Reinigung, da es selbst in heissem Wasser unlöslich und somit die Phenyleessigsäure leicht zu entfernen ist. Durch Zersetzung des in heissem Wasser suspendirten Salzes mit Schwefelwasserstoff und mehrmalige Wiederholung dieser Operation wurde die Säure schliesslich krystallinisch. Aus wässriger Lösung lassen sich bei langsamer Verdunstung sehr schön ausgebildete, raufenförmige Täfelchen erhalten. Die Säure schmilzt nicht scharf. Bei 105° tritt Erweichen ein und bei 115° ist sie völlig geschmolzen, 15—20° höher beobachtet man lebhaft Gasentwicklung. Die Säure ist stickstofffrei.

0.1612 g Subst.: 0.3143 g CO₂, 0.0757 g H₂O.

Gef. C 53.18, H 5.22.

Mit einer bekannten Säure liess sie sich bisher nicht identificiren.

Das Silbersalz ist nicht sehr beständig. Wegen Mangel an Substanz wurde es, aus reiner Säure erhalten, nur durch Waschen mit Wasser gereinigt.

0.2319 g Subst.: 0.2133 g CO₂, 0.0348 g H₂O, 0.1303 g Ag.

Gef. C 21.16, H 1.67, Ag 56.19.

Leipzig. I. Chemisches Universitätslaboratorium.

157. R. Albert und E. Buchner: Hefepresssaft und Fällungsmittel.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 30. März.)

Durch Eintragen von frischem Hefepresssaft in ein Alkohol-Aether-Gemenge gelingt es, wie früher berichtet¹⁾, die festen Bestandtheile in trockenem Zustand überzuführen, ohne Einbusse an Gähkraft, d. h. ohne Verlust an wirksamer Zymase. Der von Alkohol und Aether befreite Niederschlag erwies sich zwar in Wasser nicht vollständig löslich, die trübe Flüssigkeit zeigte indess nach Zuckersatz gleichstarke Wirkung wie der ursprüngliche Saft. Ein Abfiltriren

¹⁾ Diese Berichte 33, 266.