

433. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Entstehung und Umwandlung der Cinnamoylameisensäure.

(Eingegangen am 13. Juli 1903.)

Im Anschluss an frühere Untersuchungen ¹⁾ habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Stirn das Studium der von Claisen ²⁾ als Oel beschriebenen Cinnamoylameisensäure von Neuem aufgenommen.

Bei ihrer Darstellung aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure hielten wir uns zunächst genau an die Vorschrift von Claisen. Nachdem durch Soda die Trennung von dem Natriumsalz der vor einiger Zeit beschriebenen Oxolactoncarbonsäure ³⁾ ausgeführt war, erhielten wir aus der Sodalösung beim Ansäuern ein hellgelbes Oel. Gar bald aber beobachteten wir, dass, wenn man die über dem Oel befindliche Flüssigkeit abgiesst und das Oel von Neuem mit Wasser übergiesst, sich in manchen Fällen prachtvolle, hellgelbe Blättchen neben dem Oel abzuscheiden beginnen, welche bei 53—54° schmelzen und die beim Kochen mit Natronlauge zersetzt werden unter Abscheidung von Benzaldehyd.

Es gelang uns jedoch nicht, die Claisen'sche Methode so zu modificiren, dass wir bei jeder Operation die feste Substanz erhalten konnten.

Doch zeigte es sich, dass, wenn man die ölige Säure in Natronlauge löst und dann etwa 1—2 Tage stehen lässt, darauf mit Aether extrahirt und ansäuert, man gleichfalls eine feste Ausscheidung erhält, die sich mit der direct erhaltenen identisch erweist.

Die so zu erhaltende Substanz ist eine Säure; sie ist löslich in heissem Wasser; aus der wässrigen Lösung, die stark sauer reagirt, kommt sie erst ölig heraus, aber alsbald scheidet sie sich in Form schöner Blättchen ab. Die Säure löst sich unter Kohlensäureentwicklung in doppelt kohlensaurem Natron. Schwieriger findet die Lösung in kalter Natronlauge statt, weil das Natriumsalz in Natronlauge schwer löslich ist.

Obwohl wir bereits die Säure genau untersucht hatten, fehlte uns noch eine sichere Methode, die Säure in grösserer Menge zu erhalten. Ich versuchte daher auf Grund der obigen Beobachtungen, das Natriumsalz der Säure durch Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure mit wässriger Natronlauge zu erhalten.

In der That gelingt es sehr leicht beliebige Mengen der Säure zu erhalten, wenn man wie folgt operirt:

¹⁾ Diese Berichte 32, 1450 [1899]; 34, 817 [1901].

²⁾ Diese Berichte 14, 2472 [1881]. ³⁾ Diese Berichte 34, 817 [1901].

dieses nimmt, wie ich in Gemeinschaft mit Fedorowsky ¹⁾ gefunden habe, ein Molekül Wasserstoff an die Kohlenstoffdoppelbindung auf:



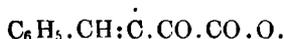
also ähnlich wie das Benzalaceton ²⁾).

Danach hätte man erwarten können, dass die Cinnamoylameisensäure in die bekannte Benzylbrenztraubensäure überginge. Das Experiment hat aber gelehrt, dass bei der Reduction mit Natriumamalgam von 4 pCt. — es wurde das Dreifache der berechneten Menge verwendet — die zuerst von Fittig ³⁾ dargestellte Phenyl- α -oxyisocrotonsäure:



entsteht.

Man sieht daraus, dass die Addition von Wasserstoff an das identische Radical:



in erster Linie beeinflusst wird durch die mit dem Radical verbundenen Theile.

Zur Identificirung der Phenyl- α -oxyisocrotonsäure, welche bei 135° schmolz (Fittig giebt 137° an), wurden ausser der Analyse, welche genau auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3$ stimmte, die folgenden Versuche gemacht. Ein Theil wurde mit verdünnter Salzsäure 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten schieden sich die charakteristischen Krystalle der Benzoylpropionsäure aus. Die Identität ergab sich aus dem Schmp. 116°, dem Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Benzoylpropionsäure, der gleichfalls bei 116° gefunden wurde.

Ein anderer Theil der Phenyl- α -oxyisocrotonsäure wurde in das von Fittig beschriebene Dibromid vom Zersetzungspunkt 155° übergeführt.

Die Bildung der Benzoylpropionsäure auf diesem Wege bietet noch aus einem anderen Grunde ein besonderes Interesse. Die Benzoylpropionsäure enthält 10 Kohlenstoffatome, von denen 6 zu einem Benzolkern vereinigt sind. Bisher gelang es sie aufzubauen aus Benzol und Bernsteinsäureanhydrid, d. i. aus 2 Bruchstücken zu 6 und 4 Kohlenstoffatomen. Ferner habe ich sie neulich aufgebaut aus Acetophenon und Oxalester ⁴⁾, d. i. aus den Bruchstücken C_8 und C_2 . Die Methode von Fittig ⁵⁾ baut sie auf aus Zimmtaldehyd und Blausäure, d. i. aus

¹⁾ Diese Berichte 35, 1935 [1902].

²⁾ Diese Berichte 23, 1886 [1890]; 29, 375 [1896].

³⁾ Ann. d. Chem. 299, 20 [1898]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 3767 [1902].

⁵⁾ loc. cit.

den Bruchstücken C_9 und C_{11} ; endlich die mitgetheilte Synthese geht aus von Benzaldehyd und Brenztraubensäure, d. i. den Bruchstücken C_7 und C_3 , womit alle Möglichkeiten des Aufbaus erschöpft sind.

In dem Filtrat des Natriumsalzes der Cinnamoylameisensäure findet sich noch eine andere sehr viel höher schmelzende Substanz, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Wie der Benzaldehyd reagiren auch andere aromatische Aldehyde mit der Brenztraubensäure und die so entstehenden ungesättigten α -Ketonensäuren werden im hiesigen Institut weiter untersucht.

Strassburg i. Els., Chem. Inst. von Erlenmeyer & Kreutz.

434. Friedrich J. Alway: Meta-Nitro-Nitrosobenzol.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Nebraska Wesleyan Universität]

(Eingegangen am 15. Juli 1903.)

In einer früheren Mittheilung habe ich erwähnt, dass die Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure sich als eine gute Darstellungsmethode für verschiedene Hydroxylaminverbindungen bewährt hat, welche man dann leicht durch Oxydation in die entsprechenden Nitrosoverbindungen überführen kann. Diese Letzteren sind durch Dampfdestillation bequem in reinem Zustand zu erhalten. Auf diesem Wege hat einer meiner Studenten, Hr. A. B. Walker, aus *m*-Dinitrobenzol einen Körper mit den eigenthümlichen Eigenschaften der Nitrosokörper erhalten. Ich habe diesen Körper in reinem Zustand gewonnen und analysirt. Seiner Zusammensetzung und seinen Reactionen nach ist er als *m*-Nitronitrosobenzol zu betrachten. Eine Untersuchung des Reductionsproductes selbst wurde nicht ausgeführt. Durch die Einwirkung von Anilin liefert der neue Nitrosokörper *m*-Nitroazobenzol.

m-Nitronitrosobenzol.

Zu einer Lösung von 5 g *m*-Dinitrobenzol in 50 ccm Alkohol fügt man 6 ccm Eisessig und dann, portionenweise, 3 g Zinkstaub. Die Lösung nimmt eine braune Farbe an, während das Zink in Lösung geht. Zu der braunen Lösung fügt man 75 ccm Wasser, hierbei scheiden sich weisse Krystalle aus. Die Mischung wird in 200 ccm 10-procentiger Eisenchloridlösung eingegossen und das Ganze alsdann der Dampfdestillation unterworfen. Der erste Theil (75–80 ccm) des Destillates, welches eine smaragdgrüne Farbe besitzt, wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Der entstehende blau-grüne Nieder-