

Reactionen u. s. w. viel Interessantes bieten. Ich habe sie daher auch zum Gegenstande umfassender Studien gemacht und werde nun auf diese allgemein gehaltene Schilderung die detaillirte Beschreibung der Versuche und deren Resultate folgen lassen.

338. Hans Stobbe und Phokion Naoúm: Die Dibenzalbernsteinsäure. (III. Abhandlung über Butadiënverbindungen.)

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 30. Mai 1904.)

Mit dieser Abhandlung beginnen wir die specielle Beschreibung aller derjenigen Butadiëndicarbonensäuren, die synthetisch nach den oben geschilderten Verfahren bereitet worden sind. Die Dibenzalbernsteinsäure (α, δ -Diphenyl-butadiën-dicarbonensäure),



ist bereits früher von Stobbe und Klöppel¹⁾ kurz erwähnt. Da sie unter diesen Dicarbonensäuren die erste war, die wir kennen lernten, ist sie besonders eingehend untersucht worden.

Sie kann nach zwei Verfahren dargestellt werden, entweder durch Einwirkung trocknen alkoholfreien Natriumäthylates auf eine stark gekühlte, ätherische Lösung von Benzaldehyd (2 Mol.) und Bernsteinsäureester (1 Mol.) oder aus äquimolaren Mengen Benzaldehyd und γ -Phenylitaconsäureester in alkoholischer Aethylatlösung. Das erste Verfahren ist wegen der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmateriales bei weitem vorzuziehen, trotzdem es weniger gute Ausbeuten liefert als das zweite. Man erhält dabei nicht nur die erwartete Dicarbonensäure, sondern eine Anzahl anderer Producte, die wir, so gut es deren Menge und deren Beschaffenheit zulassen, näher charakterisirt haben.

Unter diesen Nebenproducten sind in erster Linie zu nennen der Benzylalkohol und die Benzoëssäure, deren Auftreten auf eine Wechselwirkung zwischen dem Aethylat und dem Benzaldehyd zurückzuführen ist²⁾. Ferner entstehen ein saures Harz, Phenylitaconsäure, zuweilen auch Phenylitaconsäure, eine Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$, deren Aethyl ester und einige andere indifferente Substanzen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2405 [1894].

²⁾ Vergl. L. Claisen, diese Berichte 23, 976 [1890].

Synthesen der Dibenzalbernsteinsäure.

I. Aus Benzaldehyd und Bernsteinsäureester

Zu 64 g alkoholfreiem Natriumäthylat (2 Mol.), das in etwa 500 g absolutem, auf mindestens -10° gekühltem Aether¹⁾ suspendirt ist, lässt man langsam eine Mischung von 100 g Benzaldehyd (2 Mol.) und 82 g Bernsteinsäurediäthylester (1 Mol.) tropfen. Nach mehrtägigem Stehen des Reaktionsgemisches bei dieser niedrigen Temperatur fallen gelbliche Natriumsalze aus, deren Menge sich auf Zugabe einiger Tropfen Wasser schnell vermehrt. Sie wurden in viel Wasser gelöst, ihre alkalische Lösung zur Entfernung aller indifferenten Substanzen (s. u.) im Hagemann'schen Apparate bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt, dann angesäuert und die gefällten Säuren in Aether aufgenommen.

Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine anfangs syrupöse, später erstarrende Masse, welche die Dibenzalbernsteinsäure und die anderen, oben citirten Säuren enthält. Man trennt sie auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Benzol und durch fractionirte Krystallisation ihrer Baryum- und Natrium-Salze (s. u.).

Um aus dem Gemische möglichst viel Dibenzalbernsteinsäure zu gewinnen, verfährt man in folgender Weise: Man verseift zunächst die Rohsäure mit einer fünfprocentigen Barytlösung, filtrirt das ausgeschiedene, schwer lösliche Baryumsalz ab, zersetzt dieses gut ausgewaschene Salz mit mässig warmer Salzsäure und kocht die ausgeschiedene, stark gelb gefärbte Säure andauernd mit Benzol aus. Es hinterbleibt die farblose Dibenzalbernsteinsäure, die zur weiteren Reinigung noch aus Aether oder aus Eisessig umkrystallisirt wird. Sie schmilzt bei 218° unter lebhafter Zersetzung und Gelbfärbung. Die Ausbeute beträgt 35–40 pCt. der theoretischen.

II. Aus Benzaldehyd und Phenylitaconsäureester.

(Nach Versuchen von Karl Kautzsch.)

Beim Zutropfen eines Gemisches von Benzaldehyd (1 Mol.) und Phenylitaconsäureester (1 Mol.) zu einer mit Eiskochsalz gekühlten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (2 Mol.) fällt sehr bald ein weisses Salz nieder, dessen Menge sich durch mehrtägiges Stehenlassen

¹⁾ Eine möglichst gute Kühlung ist unbedingt nothwendig. Die Reaction geht mit so ausserordentlicher Lebhaftigkeit vor sich, dass, als einmal eine grössere Menge des Aldehydestergemisches zu der noch nicht bis 0° abgekühlten Suspension gegeben wurde, der Aether sofort unter lebhaftem Aufsieden aus dem Kolben schäumte, während die Masse sich stark bräunte und die Ausbeute an Dibenzalbernsteinsäure durch Bildung von sehr viel Harzen und viel Benzoësäure stark beeinträchtigt wurde.

bei niedriger Temperatur und durch darauf folgendes halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vermehrt. Das Salz wird abfiltrirt, in Wasser gelöst, mit wenig verdünnter Natronlauge gekocht, wieder mit Alkohol ausgefällt oder direct mit Säure zersetzt. Man erhält auf diese Weise entweder das vollkommen reine Salz der Dibenzalbernsteinsäure oder die Säure selbst. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren weit besser als bei dem ersten.

0.2540 g Sbst. bei 100° getrocknet: 0.6837 g CO₂, 0.1165 g H₂O. — 0.2478 g Sbst.: 0.6644 g CO₂, 0.1138 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 73.47, H 4.76.
Gef. » 73.41, 73.12, » 5.09, 5.10.

Die Dibenzalbernsteinsäure löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich schwer dagegen in Aether und ausserordentlich schwer in Petroläther, Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Sie bedarf zu ihrer Lösung etwa 7000 Th. kalten und 1000 Th. siedenden Chloroforms, ungefähr 500 Th. siedendes Benzol und 2500 Th. kaltes und 500 Th. siedendes Wasser.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen, derben Prismen oder in vierseitigen Blättchen, aus Eisessig in harten, spitzen Individuen oder langgestreckten, sechseitigen Täfelchen, die 1 Mol. Essigsäure enthalten. Nachdem diese Kryställchen von der Mutterlauge durch mehrmaliges rasches Spülen mit absolutem Aether befreit waren, wurden sie nach kurzer Zeit gewogen und dann bei 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet

0.0882 g Säure verloren 0.0150 g Eisessig. — 0.2313 g Säure verloren 0.0399 g Eisessig.

C₁₈H₁₄O₄.CH₃.COOH. Ber. CH₃.COOH 16.95. Gef. CH₃.COOH 17.01, 17.16.

Aus Aether krystallisirt die Säure in glänzenden, vierseitigen Täfelchen, die schnell verwittern und 1 Mol. Krystalläther enthalten. Zu seiner Bestimmung wurden die Krystalle mit Aether gewaschen, nach kurzem Abblasen mit dem Blasebalg in luftdicht schliessende Gläschen gebracht, gewogen und bei 60° getrocknet.

2.7416 g Säure verloren 0.5500 g Aether. — 2.1059 g Säure verloren 0.4238 g Aether.

C₁₈H₁₄O₄.C₄H₁₀O. Ber. C₄H₁₀O 20.11. Gef. C₄H₁₀O 20.06, 20.12.

In warmer, concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelviolethoher Farbe; aus dieser Lösung wird durch Wasser ein gelbrother Niederschlag gefällt.

Bei Belichtung ihrer jodhaltigen Benzollösung wird sie in die später zu beschreibende Isodibenzalbernsteinsäure umgelagert.

Salze der Dibenzalbernsteinsäure. — Natriumsalz, C₁₈H₁₂O₄Na₂ + H₂O. Eine wässrig-alkoholische Lösung der Dibenzalbernsteinsäure wurde mit ⁿ/₁₀-Natronlauge genau neutralisirt.

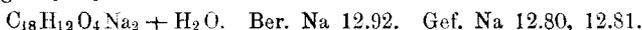
3.0906 g Säure brauchten zur Neutralisation 0.8410 g NaOH.



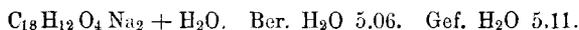
Das Salz ist in Wasser leicht und in 90-procentigem Alkohol sehr schwer löslich. Es scheidet sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in undeutlichen Formen aus, krystallisirt aber aus etwa 30-procentigem Alkohol in $\frac{1}{2}$ —1 cm langen Nadeln.

Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nicht an Gewicht.

0.3150 g Sbst. bei 100° getrocknet: 0.1246 g Na_2SO_4 . — 0.2630 g Sbst.: 0.1039 g Na_2SO_4 .

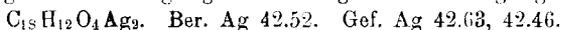


Das Krystallwasser entweicht erst bei 140—160°. 0.1524 g lufttrocknes Salz verloren 0.0078 g H_2O .



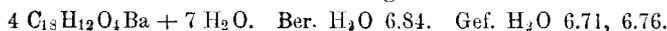
Silbersalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ag}_2$. Beim Eingiessen der Natriumsalzlösung in überschüssige Silbernitratlösung fiel ein ausserordentlich schwer löslicher, feiner, wasserfreier Niederschlag aus, der bei 100° getrocknet wurde.

0.2109 g Salz: 0.0899 g Ag. — 0.2103 g Salz: 0.0893 g Ag.

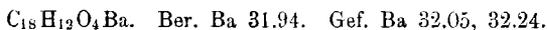


Das Baryumsalz, $4 \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ba} + 7 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ wurde entweder aus der obigen Natriumsalzlösung oder aus einer genau mit Natriumbicarbonat neutralisirten Säurelösung durch Fällung mit Baryumchlorid gewonnen; es krystallisirt in feinen, silberglänzenden Blättchen. Das Krystallwasser fängt bei 100° allmählich an zu entweichen, wird aber erst völlig bei 220° abgegeben.

0.5381 g lufttrocknes Salz verloren bei 220° 0.0361 g H_2O . — 0.5263 g lufttrocknes Salz verloren bei 220° 0.0356 g H_2O .



0.2187 g Sbst., bei 220° getrocknet: 0.1008 g BaCO_3 . — 0.2559 g Sbst.: 0.1187 g BaCO_3 .



Das Piperidinsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2$, fällt auf Zusatz von der für 2 Mol. berechneten Menge Piperidin zu der ätherischen Lösung der Säure in fein krystallinischer Form aus. Es schmilzt bei 181—182° unter lebhafter Zersetzung und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff und ausserordentlich schwer in Aether, Benzol und Petroläther. Versetzt

¹⁾ Die Formel $4 \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ba} + 7 \text{H}_2\text{O}$ war die einzige, die ich für das wasserhaltige Salz aufstellen konnte. Eine Formel $2 \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ba} + 3 \text{H}_2\text{O}$ verlangt nur 5.92 pCt. H_2O und eine Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$ verlangt bereits 7.71 pCt. H_2O .

man seine alkoholische Lösung mit Aether, so krystallisirt es in milchig-trüben Wäzchen. Gegen kaltes Wasser ist das Salz beständig, beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung entweicht Piperidin, und beim Eindampfen bleibt ein Gemenge des Salzes mit etwas freier Säure zurück.

0.2761 g Sbst.: 14.8 cem N (18°, 747.5 mm).

$C_{18}H_{14}O_4 \cdot C_{10}H_{22}N_2$. Ber. N 6.03. Gef. N 6.09.

Diäthylester, $C_{18}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. In eine Lösung von 10 g Säure in 150 g absoluten Alkohols wird bei Siedehitze trocknes Salzsäuregas 6—8 Stunden lang eingeleitet. Nach 15-stündigem Stehen wird der Alkohol zum grössten Theile abdestillirt und der Rückstand auf Eisstücke gegossen. Der ausgeschiedene Ester wird in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und hierauf eingedunstet. Der Ester krystallisirt aus Aether oder aus Petroläther in farblosen Prismen vom Schmp. 110.5°. Die Ausbeute betrug 85 pCt.

0.2149 g Sbst., bei 110° getrocknet: 0.5947 g CO_2 , 0.1290 g H_2O . — 0.1923 g Sbst.: 0.5320 g CO_2 , 0.1143 g H_2O .

$C_{22}H_{22}O_4$. Ber. C 75.43, H 6.29.

Gef. » 75.45, 75.48, » 6.60, 6.67.

Der Ester wird beim Belichten seiner jodhaltigen Benzollösung in den Ester der Isodibenzalbernsteinsäure umgelagert.

Dibenzal-bernsteinsäureanhydrid.

Uebergiesst man die fein pulverisirte weisse Dibenzalbernsteinsäure mit der 7—10-fachen Menge frisch destillirten Acetylchlorids, so geht alsbald ein Theil mit gelber Farbe in Lösung, während die Hauptmenge sich in 2—3 Tagen in grosse citronengelbe Krystalle verwandelt. Auch beim Eindunsten der Mutterlauge werden noch geringe Mengen desselben Anhydrids gewonnen. Die Ausbeute beträgt über 90 pCt.

Das direct ausgeschiedene gelbe Anhydrid ist rein; es schmilzt bei 203—204° und krystallisirt in grossen triklinen Formen, an denen die Basis, die Längsfläche und zwei Paare von Prismenflächen deutlich zu beobachten sind; der Querschnitt der Krystalle, von oben gesehen, ist ein regelmässiges Sechseck.

0.1931 g Sbst.: 0.5522 g CO_2 , 0.0803 g H_2O . — 0.2083 g Sbst.: 0.5957 g CO_2 , 0.0878 g H_2O . — 0.1396 g Sbst.: 0.4014 g CO_2 , 0.0592 g H_2O .

$C_{18}H_{12}O_3$. Ber. C 78.26, H 4.35.

Gef. » 77.99, 78.01, 78.10, » 4.62, 4.68, 4.70.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, mässig löslich in Eisessig, sehr schwer in Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Es ist sehr beständig gegen siedendes Wasser

und heisse Sodalösung; bei eintägigem Kochen tritt kaum eine Veränderung ein. Erst in wässriger oder alkoholischer Natronlauge löst es sich in der Kälte langsamer, in der Wärme schneller, unter Entfärbung auf; im letzteren Falle krystallisirt aus der Lösung das farblose Natriumsalz der Dibenzalbernsteinsäure aus. Auffallend schnell gelingt seine Ueberführung in die Säure durch Piperidin; unter beträchtlicher Erwärmung entsteht hierbei das farblose Piperidinsalz.

Oxydation der Dibenzal-bernsteinsäure.

5 g Säure (1 Mol.) wurden in 100 g Wasser und 10 g Kaliumcarbonat (2 Mol.) gelöst und bei 0° tropfenweise mit 7.17 g Kaliumpermanganat (entsprechend 4 Atomen Sauerstoff) in zweiprocentiger Lösung versetzt. Im Anfange erfolgte die Entfärbung rasch, sehr bald aber langsamer, und über Nacht trat bei schliesslicher Zugabe der ganzen Permanganatmenge völlige Entfärbung ein.

Gleich bei Beginn der Oxydation war deutlicher Benzaldehydgeruch wahrnehmbar, der jedoch zum Schlusse der Reaction immer schwächer wurde. Infolgedessen hinterliess auch der Aether, mit dem die vom Braunstein abfiltrirte, alkalische Lösung ausgeschüttelt wurde, keinen Rückstand.

In der alkalischen Lösung wurden nachgewiesen unveränderte Dibenzalbernsteinsäure (3.14 g), ferner Oxalsäure und die aus ihrem ursprünglich gebildeten Aldehyd entstandene Benzoësäure. Die Säuren konnten leicht von einander getrennt werden.

Der grösste Theil der Dibenzalbernsteinsäure fiel beim Ansäuern der eingeeengten, alkalischen Flüssigkeit direct aus; er wurde von etwas Benzoësäure durch Extraction mit Chloroform befreit. Aus der sauren Mutterlange wurde die noch gelöste Benzoësäure im Wasserdampfstrom übergetrieben. Sie wurde dem Destillat durch Aether entzogen und sublimirte in den bekannten, bei 121° schmelzenden Blättchen. Die nicht flüchtige, leicht lösliche Säure war Oxalsäure, die in Form ihres Calciumsalzes abgeschieden wurde und deren Krystallwasserbindung bei 98° schmolz (0.56 g).

Essigsäure und Malonsäure waren nicht entstanden. Ihre Abwesenheit konnte durch das Ausbleiben der Kakodylreaction und der Kleemann'schen Probe constatirt werden.

Bei dieser Methode war also nur etwa der dritte Theil der Dibenzalbernsteinsäure (1.86 g) oxydirt worden. Er hatte 0.56 g Oxalsäure geliefert, d. h. genau die nach der Gleichung:



zu erwartende Menge (0.57 g).

Verhalten der Dibenzal-bernsteinsäure gegen Alkalien.

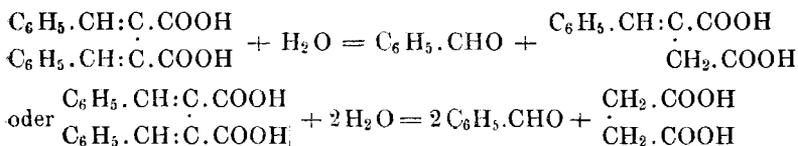
Nachdem 3 g Säure $7\frac{1}{2}$ Stunden mit 150 g 15-procentiger Natronlauge gekocht worden waren, krystallisirten aus der erkalteten Lösung die sehr charakteristischen Blättchen des dibenzalbernsteinsäuren Natriums aus.

0.2169 g lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0.0114 g H_2O .

$C_{13}H_{12}O_4Na_2 + H_2O$. Ber. H_2O 5.06. Gef. H_2O 5.26.

Das Filtrat roch schwach nach Bittermandelöl. Dessen Menge muss jedoch sehr gering gewesen sein, da ich in den Aetherauszügen der alkalischen Flüssigkeit weder Benzaldehyd noch irgend eine andere Verbindung nachweisen konnte.

Beim Ansäuern des Filtrates fiel die schwach bräunlich gefärbte Dibenzalbernsteinsäure aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 218° unter Zersetzung schmolz. Phenylitaconsäure oder Bernsteinsäure, die etwa nach den Gleichungen



gebildet sein konnten, wurden nicht aufgefunden.

Die Dibenzalbernsteinsäure wird also durch Alkali in kaum nennenswerther Weise zersetzt; auch erfährt sie keine Umlagerung in ihre später zu beschreibenden Isomeren.

Nebenproducte der Reaction von Benzaldehyd auf Bernsteinsäureester.

A. Die indifferenten Stoffe. Die in den Reaktionsgemischen vorhandenen und die zur Extraction der wässrigen Natriumsalzlösungen (s. o.) verwendeten ätherischen Flüssigkeiten hinterliessen beim Eindunsten ein bräunliches Oel, das nicht mehr nach Benzaldehyd roch und durch Destillation mit Wasserdämpfen in zwei Antheile zerlegt werden konnte. Der flüchtige Antheil war ölig und siedete zur Hauptsache bei 206° . Er wurde mit Chromsäure glatt zu Benzoësäure oxydirt und verwandelte sich mit concentrirter Schwefelsäure in ein Harz, welches in Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich war; ferner erstarrte er beim Aufgiessen auf gepulvertes, entwässertes Chlorcalcium unter beträchtlicher Erwärmung zu einer harten Masse und zeigte also alle für Benzylalkohol charakteristischen Reactionen.

Der nicht mit Wasserdämpfen flüchtige Antheil bildete nach längerem Stehen eine feste braune Masse, aus der wir zwei farblose Verbindungen isoliren konnten.

Die erste schmilzt bei 176—177°, scheidet sich in haarfeinen, seideglänzenden Nadeln ab, ist in kaltem Benzol leicht, in warmem Aether schwer löslich und kann aus 90-procentigem Alkohol umkrystallisirt werden. Zu einer näheren Untersuchung war zu wenig Material vorhanden.

Die zweite Verbindung ist der Aethylester einer Monocarbonsäure, $(C_{16}H_{15}O)COOH$. Er krystallisirt aus leichtsiedendem Petroläther in farblosen, bei 48—50° schmelzenden Krusten und ist in den gebräuchlichen organischen Flüssigkeiten leicht löslich.

0.2030 g Sbst.: 0.5747 g CO_2 , 0.1269 g H_2O . — 0.2016 g Sbst.: 0.5709 g CO_2 , 0.1259 g H_2O .

$C_{19}H_{20}O_3$. Ber. C 77.03, H 6.95.
Gef. » 77.21, 77.23, » 6.95, 6.94.

Dieser Ester wird durch längeres Kochen mit überschüssiger 10-procentiger Natronlauge verseift. Man erhält eine klare Lösung, aus der beim Erkalten feine Nadelchen eines Natriumsalzes ausfallen. Die bei der Zerlegung dieses Salzes entstehende Säure, $C_{17}H_{16}O_3$, krystallisirt aus viel Wasser in kurzen, durchsichtigen Nadeln und schmilzt bei 170—171° ohne Zersetzung.

0.1787 g Sbst.: 0.4958 g CO_2 , 0.0946 g H_2O . — 0.1301 g Sbst.: 0.3600 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.
Gef. » 75.67, 75.47, » 5.88, 6.01.

Ihr Calciumsalz wird bereitet durch Fällung einer neutralen Natriumsalzlösung mit Chlorcalcium. Es wird aus Wasser umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

0.1054 g Sbst., bei 110° getrocknet, 0.0107 g CaO .

$(C_{17}H_{15}O_3)_2Ca$. Ber. Ca 6.96. Gef. Ca 7.21.

Die Säure $C_{17}H_{16}O_3$ ist identisch mit einer derjenigen Säuren, die wir in den Benzolmutterlaugen der Dibenzalbernsteinsäure aufgefunden haben. (s. u)

B. Die sauren Nebenproducte.

Phenylitaconsäure. Ueber ihre Abscheidung ist bereits in diesen Berichten 27, 2407 [1894] berichtet worden.

Die Benzoësäure findet sich in den wässrigen Mutterlaugen des dibenzalbernsteinsäuren und des phenylitaconsäuren Baryums. Ihr leicht lösliches Baryumsalz krystallisirt beim Einengen zuletzt aus; es wird mit Schwefelsäure zersetzt und die Benzoësäure mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Die Säure $C_{17}H_{16}O_3$ wird in Form ihres in Alkalilauge (s. o.) und in Alkohol schwer löslichen Natriumsalzes isolirt. Man dampft die Benzolmutterlauge der Dibenzalbernsteinsäure zur Trockne, löst das rückständige, fadenziehende, amorphe Product in Alkohol, setzt Natronlauge hinzu und filtrirt das ausgefallene Salz ab. Die hieraus abgeschiedene Säure wird entweder aus sehr viel Wasser oder zweckmässiger aus Benzol umkrystallisirt. Sie bildet im ersten Falle regellos gruppirte, flache Nadelchen von sehr geringer Härte, im zweiten Falle ebenfalls mikroskopisch kleine Nadeln, die sternförmig zu Büscheln vereinigt sind. Schmp. $170-171^\circ$, ohne Zersetzung.

0.2005 g Sbst.: 0.5583 g CO_2 , 0.1105 g H_2O . — 0.2005 g Sbst.: 0.5565 g CO_2 , 0.1126 g H_2O .

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.
Gef. » 75.94, 75.71, » 6.12, 6.24.

Titration: 0.1994 g brauchten zur Neutralisation 0.0294 g NaOH
0.2197 » » » » 0.0333 » » .

$(C_{16}H_{15}O)_2COONa$. Ber. Na 7.93. Gef. Na 7.83, 8.04.

Das Baryumsalz, $(C_{17}H_{15}O_3)_2Ba + H_2O$, wird bereitet durch Digeriren der Säure mit in Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat. Es scheidet sich beim Einengen seiner Lösung in warzenförmigen Aggregaten ab. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° ein Molekül Krystallwasser.

0.2092 g Salz, lufttrocken, verlieren bei 100° 0.0048 g H_2O .

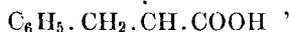
0.2456 » » » » » » 0.0064 » »

$(C_{17}H_{15}O_3)_2Ba + H_2O$. Ber. H_2O 2.64. Gef. H_2O 2.29, 2.59.

0.2090 g getrocknetes Salz: 0.0620 g $BaCO_3$. — 0.1970 g Sbst.: 0.0580 g $BaCO_3$.

$(C_{17}H_{15}O_3)_2Ba$. Ber. Ba 20.67. Gef. Ba 20.62, 20.46.

Die Säure $C_{17}H_{16}O_3$ hat dieselbe empirische Formel und denselben Schmelzpunkt wie die α -Phenacylhydrozimmtsäure¹⁾,

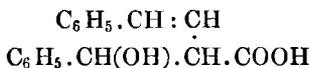


zeigt aber ein wesentlich anderes Verhalten. Sie enthält jedenfalls keine Ketongruppe, da sie in der üblichen Weise nicht mit Semicarbazid reagirt. Sie ist im Gegensatz zur Klobb-Thiele'schen Säure ungesättigt. Ihre mit überschüssiger Soda versetzte wässrige

¹⁾ M. T. Klobb, Bull. soc. chim. [3] 17, 411 [1897]. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 186 [1899]. Die von diesen beiden Forschern auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säuren sind jedenfalls identisch. In Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen ist sie einmal als α -Keto- α , δ -diphenylbutan- γ -carbonsäure (II. Band), das andere Mal als δ -Keto- α , δ -diphenyl- β -carbonsäure (I. Supplement) registrirt.

Lösung entfärbt momentan jeden einfallenden Tropfen einer Permanganatlösung; als Oxydationsproduct tritt Benzaldehyd auf, der durch seinen Geruch und durch seine reducirenden Wirkungen erkannt wurde.

Ob ihr die Formel einer ungesättigten Oxyssäure, etwa



zukommt, haben wir bisher nicht mit genügender Sicherheit feststellen können.

339. K. Auwers: Zur Kenntniss des *o*-Amido-benzylalkohols und des μ -Methyl-phenpentoxazols.

(Eingegangen am 19. Mai 1904.)

Untersuchungen über intramolekulare Umlagerungen acylierter Amidooxyverbindungen, die an anderer Stelle veröffentlicht worden sind¹⁾, haben ergeben, dass die *O*-Ester von *o*-Amidophenolen und *o*-Oxybenzylaminen im allgemeinen nicht existenzfähig sind, sondern sich sofort nach ihrer Entstehung durch Wanderung des Säurerestes vom Sauerstoff zum Stickstoff in die isomeren *N*-Ester umlagern:



Im Gegensatz dazu erwiesen sich die *O*-Ester aliphatischer Amidoalkohole, wie z. B. das *O*-Benzoat des β -Oxyäthylanilins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.O.CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH.C}_6\text{H}_5$, beständig, was mit früheren Beobachtungen, namentlich von Gabriel und seinen Schülern im Einklang stand.

Das Gleiche galt nach den in der Litteratur vorliegenden Angaben für die Ester der aromatischen Amidoalkohole, auch für die der Ortho-Reihe, denn Söderbaum und Widman²⁾ haben die isomeren *O*- und *N*-Essigsäureester des *o*-Amidobenzylalkohols beschrieben, und von Paal und Bodewig³⁾ sind das *O*-Acetat und das *O*-Benzoat dieses Alkohols durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen gewonnen worden.

Es hätte somit kein Anlass vorgelegen, besondere Versuche über das Verhalten der Ester von aromatischen Amidoalkoholen anzustellen, wenn nicht eine Reihe von Angaben über die Eigenschaften jener Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols befremdend erschienen wäre. So

¹⁾ Ann. d. Chem. 332, 159 [1904].

²⁾ Diese Berichte 22, 1665 [1889].

³⁾ Diese Berichte 25, 2961 [1892].