

0.13 g Sbst.: 0.4186 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

C₂₄H₂₂O. Ber. C 88.3, H 6.8.

Gef. » 87.9, » 6.5.

Diphenyl-methyl-hexadienol, C₆H₅.CH:CH.CH:CH.C(C₆H₅)(OH).CH₂.CH₃, wurde aus Aethymagnesiumjodid und Cinnamylacetophenon hergestellt. Farblose Nadeln, Schmp. 76°. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am vortheilhaftesten umkrystallisirt wird es aus Alkohol.

0.2062 g Sbst.: 0.8562 g CO₂, 0.1365 g H₂O.

C₁₉H₂₀O. Ber. C 86.4, H 7.6.

Gef. » 86.8, » 7.4.

Diphenyl-methyl-hexatrien, C₆H₅.CH:CH.CH:CH.C(CH₃):CH.C₆H₅, wird durch Einwirkung von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Cinnamylacetone, in absolutem Aether gelöst, auf 1 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid in wechselnder und schlechter Ausbeute erhalten. Es bildet nach häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, schwach blau fluorescirende Blättchen vom Schmp. 115–116°. In Alkohol, Aether, Chloroform ist es leicht löslich.

0.2573 g Sbst.: 0.8766 g CO₂, 0.1674 g H₂O.

C₁₉H₁₈. Ber. C 92.7, H 7.3.

Gef. » 92.9, » 7.3.

Stuttgart, Jan. 1905. Lab. f. allg. Chem. d. kgl. Techn. Hochsch.

107. R. Anschütz: Ueber den einfachen Itaconsäuremethylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 24. Januar 1905.)

Im Jahre 1881 beschäftigte ich mich zuerst mit der Untersuchung der Itaconsäureester¹⁾. Damals bereitete ich sowohl den Itaconsäure-Methylester als den Aethylester durch Einleiten von Salzsäure in die methyl- und äthyl-alkoholische Lösung der Itaconsäure: den Itaconsäureäthylester stellte ich auch aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dar. Beide Ester erhielt ich als Flüssigkeiten, die sich bei längerem Aufbewahren polymerisirten und schliesslich in glasartige Massen, die man schleifen konnte, übergingen. Auf meine Veranlassung unterzog sich Herr C. Knops²⁾ seiner Zeit der Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens der einfachen und polymerisirten Itaconsäure-Methylester und Aethylester. Vor einigen Jahren beschrieb ich in Gemein-

¹⁾ Diese Berichte 14, 2784 [1881]. ²⁾ Ann. d. Chem. 248, 175 [1888].

schaft mit Hrn. J. Drugman¹⁾ die Itacon- α -Methyl- und die Itacon- α -Aethyl-estersäure, Substanzen, die sowohl durch halbseitige Esterificirung von Itaconsäure mit halbprocentiger methyl- und äthyl-alkoholischer Salzsäure, als auch durch Addition von Methyl- und von Aethyl-Alkohol an Itaconsäureanhydrid entstehen. Die Schwierigkeit, kleine Mengen der isomeren Itacon- β -Methyl- und Itacon- β -Aethylestersäuren neben den α -Verbindungen aufzufinden und womöglich quantitativ zu bestimmen, veranlasste mich, die Amin- und Anil-Säuren mit in den Kreis dieser Studien zu ziehen, die bis jetzt noch nicht abgeschlossen sind. Auch hielt ich es für wichtig, die Gesetzmässigkeiten der Anilsäurenbildung mit denen der Esterbildung zu vergleichen.

Um die halbseitige Verseifung des Itaconsäuremethylesters mit einem sicher von jeder Verunreinigung freien Präparat auszuführen, veranlasste ich den stud. chem. Anton Arbeit, den Itaconsäuremethylester aus dem Silbersalz durch mehrstündiges Kochen mit der ätherischen Lösung der berechneten Menge Jodmethyl am Rückflusskühler zu bereiten. Die zur Darstellung des Silbersalzes verwendete Itaconsäure war aus dem durch Umkrystallisiren in Chloroform gereinigten Itaconsäureanhydrid gewonnen. Zu meinem Erstaunen ging der durch Aether dem Jodsilber entzogene und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigte Itaconsäuremethylester beim Abkühlen leicht in den festen Aggregatzustand über. Als Hr. Anton Arbeit, ein gut beanlagter, sorgfältig beobachtender, junger Chemiker vor einiger Zeit starb, liess ich den von ihm aus dem Silbersalz dargestellten, festen Itaconsäuremethylester durch Hrn. cand. chem. Ferdinand Haas etwas genauer untersuchen.

Der reine Itaconsäuremethylester schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisirt, bei 38°; er siedet unter 11 mm Druck bei 108° und unter 760 mm Druck bei 208°. Eine Verbrennung gab auf die Formel $C_7H_{10}O_4$ stimmende Werthe:

0.2410 g Subst.: 0.4690 g CO_2 , 0.1360 g H_2O .

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.14, H 6.37.

Gef. » 53.07, » 6.27.

Hr. Prof. C. Hintze in Breslau hatte die Güte, auf meine Bitte hin Hrn. Privatdocenten Dr. A. Sachs zu veranlassen, den Ester krystallographisch zu untersuchen. Letzterer theilte mir über das Ergebniss der Untersuchung Folgendes mit, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2649 [1897].

»Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.7372 : 1 : 1.0094.$$

$$\beta = 100^{\circ} 24'.$$

Beobachtete Formen.

$$a = \{ 100 \}, o = \{ 011 \}, n = \{ 101 \}.$$

Ausserdem wurde noch ein Verticalprisma beobachtet, dessen Flächen aber so klein waren, dass sie nicht gemessen werden konnten. Die wasserhellen, durchsichtigen, äusserst hygroskopischen Krystalle zeigen einen wechselnden Habitus. Bald sind sie durch Zurücktreten der Domenflächen dünn-tafelig nach der Querfläche ausgebildet, bald sind Querfläche und Klinodoma annähernd im Gleichgewicht, und die Krystalle erhalten durch Vorherrschen einer Klinodomenfläche gegen die andere ein annähernd parallelepipedisches Aussehen, bald herrscht das Orthodoma gegen Querfläche und Klinodoma vor:

Berechnet Beobachtet

$$a : o = (100) : (011) = \text{---} \quad *82^{\circ} 38'$$

$$o : o = (011) : (0\bar{1}1) = \text{---} \quad *89^{\circ} 05'$$

$$a : n = (100) : (101) = \text{---} \quad *52^{\circ} 15'$$

$$n : o = (101) : (011) = 50^{\circ} 55' \quad 50^{\circ} 55'.$$

Die Krystalle sind spröde, sie zeigen muscheligen Bruch. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Auch optisch wurde die Zugehörigkeit zum monoklinen System festgestellt. Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Der Winkel der optischen Axen wurde im Cedernholzöl (Brechungsquotient $n_{Na} = 1.5033$) für gelbes Licht zu rund 100° gemessen.«

Die Bestimmungen seines Molekulargewichtes aus der Schmelzpunktserniedrigung der Benzollösung, der Siedepunkterhöhung seiner Lösung in Aether, sowie der Dampfdichte gaben auf die einfache Formel gut stimmende Werthe.

Schmelzpunktserniedrigung: Gewicht des Benzols: 20.067 g, Sbst.: 0.1760 g, $t_0 = 3.625^{\circ}$ am Beckmann'schen Thermometer, $t_1 = 3.310^{\circ}$, $\Delta = 0.285^{\circ}$, folglich $M = 153.8$ gef.; 158 berechnet.

Aus der Siedepunkterhöhung einer ätherischen Lösung: Gewicht des Aethyläthers 8.627 g, Siedepunkt am Beckmann'schen Thermometer 2.090° .

Versuch 1: Sbst. $p_1 = 0.1538$ g, Sdp. 2.340° , $\Delta = + 0.250^{\circ}$, gef. $M_1 = 150.4$, ber. 158.

Versuch 2: Sbst. $p_2 = 0.34$ g, Sdp. 2.595° , $\Delta = + 0.505^{\circ}$, gef. $M_2 = 162.6$, ber. 158.

Versuch 3: Sbst. $p_3 = 0.5198$ g, Sdp. 2.850° , $\Delta = + 0.760^{\circ}$, gef. $M = 167.3$, ber. 158.

Aus der Dampfdichte nach A. W. Hofmann im Anilindampf. 0.0985 g Sbst. gaben 118.5 ccm bei 182° . Barometerstand 774 mm bei 18° Höhe der 182° warmen Quecksilbersäule 262 mm, Höhe der 25° warmen Quecksilbersäule 366 mm.

Gef. $M = 162.9$. Ber. $M = 158$.

Es ist übrigens nicht nöthig, den festen Itaconsäuremethylester aus dem Silbersalz mit Jodmethyl zu bereiten; man erhält ihn auch aus den Reactionsproducten von methylalkoholischer Salzsäure auf die freie Säure, nur wird ihm alsdann durch die Verunreinigung mit Itaconmethylestersäuren das Krystallisiren erschwert. Man kocht die Itaconsäure mit einem Ueberschuss fünfprocentiger methylalkoholischer Salzsäure und fractionirt unter stark vermindertem Druck. Aus der den neutralen Ester enthaltenden Fraction krystallisirt er nach Abkühlen leicht beim Einwerfen eines Krystallsplitters des festen Esters und kann dann durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Methylalkohol unschwer völlig gereinigt werden.

Ob und unter welchen Bedingungen sich der reine, im Zustand der Ueberschmelzung gehaltene Itaconsäuremethylester polymerisirt, müssen spätere Versuche zeigen. Jedenfalls hat der feste Itaconsäuremethylester nach mehrmonatlichem Aufbewahren seine Eigenschaften nicht geändert.

Januar 1905.

108. L. Claisen: Ueber einige Synthesen unter Anwendung von Natriumamid.

(Eingegangen am 30. Januar 1905.)

Natriumamid, das seit einiger Zeit technisch dargestellt wird¹⁾, ist in den letzten Jahren öfters bei organischen Reactionen benutzt worden. Titherley, der von 1894 ab dem Körper eine eingehende Untersuchung und eine Reihe interessanter Abhandlungen²⁾ widmete, theilte über dessen Verhalten gegen organische Stoffe Folgendes mit: 1. Das Natriumamid ist ein ausgezeichnetes Mittel, um in Verbindungen von ganz schwach saurem Charakter (Säureamiden, Phenylhydrazin, primären und secundären aromatischen Aminen, Ketonen u. s. w.) Wasserstoff durch Natrium zu ersetzen; 2. Halogen, das sich am Kohlenstoff befindet, wird von Natriumamid nicht oder nur schwierig angegriffen; 3. Säureester werden durch Natriumamid leicht in die Natriumsalze der primären und secundären Säureamide verwandelt.

¹⁾ Von der deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a. M. nach dem Patent No. 117623 vom 11. April 1900.

²⁾ Journ. chem. Soc. 65, 504 [1894]; 71, 460 [1897]; 79, 391 [1901]; 81, 1520 [1902].