

aber bei 170° unter gleichzeitiger Rothfärbung und zeigten alle Eigenschaften eines Hydrazokörpers. Der Körper ist in verdünnten Alkalien unlöslich. Lässt man die alkoholische Lösung, mit etwas Natronlauge versetzt, stehen, so tritt Rothfärbung ein, und in der Lösung lässt sich β -Naphthochinon-phenylhydrazon nachweisen. Die Analysen bewiesen gleichfalls das Vorliegen eines Hydrazokörpers.

0.1513 g Sbst.: 0.4336 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.1884 g Sbst.: 12.45 ccm N (18°, 760.5 mm).

C₂₃H₁₆N₂O₂. Ber. C 77.97, H 5.08, N 7.91.

Gef. » 78.11, » 5.44, » 7.64.

Der Körper verhält sich in seiner Unlöslichkeit gegen Alkali wie alle übrigen Hydrazokörper, die aus acylirten Oxyazokörpern, gleichgültig ob der Ortho- oder Para-Reihe, darstellbar waren.

Noch sei bemerkt, dass ich Hrn. stud. Axel Schiötz veranlasst habe, das Hydrirungsproduct des Benzoylbenzolazo-*p*-kresols auf seine Umlagerungsfähigkeit gegenüber Salzsäure zu untersuchen. Es zeigte sich, dass auch dieser Hydrazokörper glatt in eine Base verwandelt wird, die gleich den übrigen, hier beschriebenen Umlagerungsproducten grosse Tendenz zeigt, sich mit Wasser zu verbinden. Die nähere Untersuchung musste leider unterbleiben.

Christiania, Februar 1905.

194. Hans Rupe und Felix Speiser: Cinnamal-lävulinsäure und ihre Reductionsproducte.

(Eingegangen am 23. Februar 1905.)

Vor kurzem ist gezeigt worden, dass der Cinnamal-campher, der ein System von zwei conjugirten Doppelbindungen enthält, von Natriumamalgam in saurer Lösung vollständig, unter Sprengung beider Doppelbindungen, reducirt wird¹⁾. Es schien uns nun von Interesse zu sein, auch andere ungesättigte Ketone, mit zwei doppelten Bindungen auf der einen Seite der Ketogruppe, der Reduction zu unterwerfen; wir wählten zu diesem Zwecke zunächst die Cinnamal-lävulinsäure (I).

Erdmann²⁾ hat zuerst die Condensation von Lävulinsäure mit Benzaldehyd ausgeführt; er erhielt beim Arbeiten in saurer Lösung die β -Benzallävulinsäure; später bekamen Erlenmeyer jun.³⁾ und

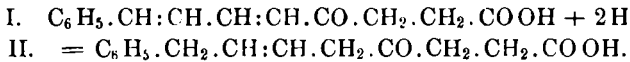
¹⁾ Rupe und Frisell, diese Berichte 38, 104 [1905].

²⁾ Erdmann, diese Berichte 18, 3441 [1885].

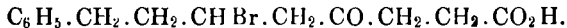
³⁾ Erlenmeyer jun., diese Berichte 23, 74 [1890].

Erdmann¹⁾ beim Arbeiten in alkalischer Lösung die δ -Benzallävulinsäure. — Die Condensation von Zimmtaldehyd mit Lävulinsäure machte anfangs Schwierigkeiten, da die gebräuchlichen Condensationsmittel, wie Alkalien unter verschiedenen Bedingungen, Salzsäure, Essigsäureanhydrid und Eisessig etc. versagten²⁾. Unter Verwendung von Alkalien konnte zwar leicht ein Einwirkungsproduct erhalten werden, es war aber offenbar eine polymerisirte Cinnamallävulinsäure von hohem Molekelgewicht. Endlich führte Pyridin zum Ziele, wenn auch die Ausbeuten sehr schlechte waren.

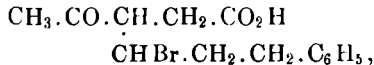
Die Reduction der Cinnamallävulinsäure in stets schwach sauer gehaltener Lösung verläuft sehr leicht und rasch, wenn auch eine ganz vollständige Reduction unter diesen Bedingungen nicht erzielt werden konnte. Die Anlagerung der Wasserstoffatome erfolgt in normaler Weise; aus den zwei conjugirten Doppelbindungen entsteht eine neue in der β, γ -Stellung zur CO-Gruppe (II):



Diese Säure liefert mit Bromwasserstoff ein Hydrobromid. Vor einiger Zeit haben Rupe und Schneider³⁾ gezeigt, dass β -Bromketone mit Phenylhydrazin leicht Pyrazolinderivate geben, die durch ihre charakteristische Reaction gut zu erkennen sind. So giebt nun auch das soeben erwähnte Hydrobromid ein Pyrazolinderivat; das Additionsproduct muss also folgende Constitution haben:



Damit ist auch bewiesen, dass der Zimmtaldehyd in die δ -CH₃-Gruppe der Lävulinsäure eingegriffen hat und nicht in die β -ständige CH₂-Gruppe. Im letzteren Falle nämlich hätte in dem Bromwasserstoffadditionsproduct das Brom in der γ -Stellung zum Carboxyl gestanden:



dann aber hätte unter der Einwirkung von Alkalien oder Alkali-Carbonaten unbedingt ein Lacton entstehen müssen. Dies war aber nicht der Fall: wir konnten niemals die Bildung eines Lactones nachweisen, dagegen die sehr hervortretende Tendenz dieser Säuren, leicht unter Abspaltung der Carboxylgruppe Ketone zu bilden. Dass übrigens in dem ersten Reductionsproducte der Cinnamallävulinsäure die Doppel-

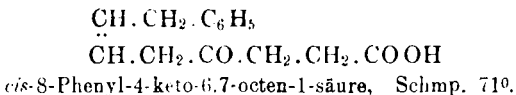
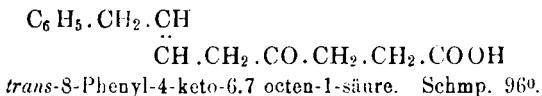
¹⁾ Erdmann, Ann. d. Chem. 258, 129 [1890].

²⁾ Ueber die vielen, in dieser Richtung angestellten Versuche vergl. die Dissertation des Hrn. Speiser, Basel 1904.

³⁾ Rupe und Schneider, diese Berichte 28, 957 [1895].

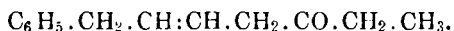
bindung in der β, γ -Stellung zur CO-Gruppe sich befindet, konnte auch dadurch bewiesen werden, dass diese Säure mit Hydroxylamin nur ein einfaches Oxim liefert, während die Cinnamallävulinsäure selbst, in welcher eine Doppelbindung in der α, β -Stellung steht, ein Hydroxylamin-Additionsproduct giebt, eine Oximidoximsäure. Eine γ, δ -Stellung der Doppelbindung ist durch die bewiesene Constitution des Hydrobromides gleichfalls ausgeschlossen.

Erwärmt man das Hydrobromid der reducirten Cinnamallävulinsäure mit Kaliumcarbonat, so entsteht bei niedriger Temperatur eine neue, bromfreie Säure, bei höherer Temperatur ein Gemisch dieser neuen Säure mit der schon beschriebenen reducirten Cinnamallävulinsäure. Diese neue, tiefer schmelzende und leichter lösliche Verbindung konnte nun entweder entstanden sein durch Verlegung der Doppelbindung aus der β, γ -Stellung in die α, β -Stellung zur Carbonylgruppe, oder aber sie konnte mit der ersten Säure stereoisomer sein im Sinne der Isomerie von Malein- und Fumar-Säure. Im ersteren Falle hätte bei der Einwirkung von Hydroxylamin sich ein Additionsproduct an die α, β -ständige Doppelbindung bilden müssen, da das Gleiche ja auch der Fall ist mit der Cinnamallävulinsäure selbst, in der ebenfalls eine doppelte Bindung in der α, β -Stellung zur Carbonylgruppe steht. Es bildete sich aber nur ein Oxim, welches verschieden war von dem Oxim der reducirten Cinnamallävulinsäure. Das alles spricht dafür, dass die aus dem Hydrobromid entstandene neue Verbindung mit jener wahrscheinlich stereoisomer ist. Sie dürfte die labilere Form sein, da sie anscheinend bei höherer Temperatur wieder in die Erstere übergeht; da sie ferner leichter löslich ist und tiefer schmilzt, so wird man sie als die *cis*-Verbindung betrachten können; dem zuerst entstandenen Reductionsproducte der Cinnamallävulinsäure käme dann die *trans*-Form zu:



Mit Bromwasserstoff liefert die *cis*-Säure das gleiche Hydrobromid wie die *trans*-Säure.

Bei der Einwirkung von Pottasche auf das oben erwähnte Hydrobromid entsteht neben der neuen *cis*-Säure noch ein alkalionlösliches Oel. Da es mit Bisulfit und mit Semicarbazid Verbindungen eingeht, so ist es vermuthlich das 1-Phenyl-2.3-hepten-5-on:



Cinnamal-lävulinsäure,
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Bei der Condensation von Zimmtaldehyd mit Lävulinsäure bei Gegenwart von Pyridin entstehen zunächst nur braune Schmierien, doch gelingt es, daraus die Cinnamallävulinsäure durch ihr Calciumsalz zu isoliren.

Je 132 g Zimmtaldehyd (1 Mol.-Gew.), 116 g Lävulinsäure (1 Mol.-Gew.) und 160 g Pyridin (2 Mol.-Gew.), alle drei scharf getrocknet, werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Oelbade 24 Stdn. lang einer Temperatur von 145—155° ausgesetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich der Kolbeninhalt dunkel, nach 24 Stdn. schwarzbraun.

Die Flüssigkeit wird nun in einen geräumigen Kolben gegossen, Wasser und nicht zu viel Kreide zugegeben und Wasserdampf durchgeleitet. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich grosse Mengen Pyridin und Zimmtaldehyd. Nach etwa einer halben Stunde unterbricht man den Dampfstrom, lässt die Schmierien im Kolben absitzen und filtrirt die oben stehende Lösung durch ein grosses Faltenfilter. Ist der Kolbenrückstand noch sehr dünnflüssig, so setzt man vortheilhaft noch etwas Kreidepulver zu, giebt frisches Wasser in den Kolben und leitet von neuem Dampf ein. Diese Operation wird fortgesetzt, bis kein Calciumsalz mehr in Lösung geht. Der Kolbenrückstand ist dann ein dunkles, zähes, von Kreide durchsetztes Harz, das beim Erkalten spröde wird.

Aus den filtrirten, wässrigen Lösungen krystallisirt das Salz (besonders wenn das Wasser noch stark pyridinhaltig ist) in langen Nadeln aus. Es wird abgesaugt, und durch Einengen der Filtrate können noch beträchtliche Mengen Salz gewonnen werden.

Es ist vortheilhaft, das Calciumsalz, bevor man es zersetzt, noch einige Male aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Durch verdünnte Salzsäure wird dann die freie Cinnamallävulinsäure als gelblichweisser, pulveriger Niederschlag gefällt. Die rohe Säure wird zu ihrer weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus einem Kilo Lävulinsäure können nach dieser Methode ca. 90 g rohe Säure, also ca. 5 pCt. der Theorie, und 65 g reine Säure, also 3.2 pCt. der Theorie, erhalten werden ¹⁾.

¹⁾ Wurde versucht, Zimmtaldehyd mit Lävulinsäure bei Gegenwart von Alkalihydrat zu condensiren, so konnte, wie schon oben erwähnt, leicht in grosser Menge eine eigenthümliche Substanz erhalten werden.

66 g Zimmtaldehyd und 58 g Lävulinsäure wurden mit Natronlauge genau neutralisirt; dann wurde noch so viel Natronlauge zugegeben, dass alles, in 500 ccm Wasser gegossen, eine etwa 4-proc. Natronlauge ergab. Zu dieser Mischung wurden 100 ccm Alkohol gegeben, um etwas Aldehyd in Lösung zu halten. Das Gemenge wurde auf 25—50° erwärmt und etwa eine halbe Stunde lang tüchtig geschüttelt. Nach dieser Zeit hatte sich die Flüssigkeit gebräunt, und es war klare Lösung des Aldehyds eingetreten. Nun wurde das Reactionsproduct mit Säure gefällt und in saurer Lösung so lange mit Wasserdampf

Die reine Cinnamallävulinsäure krystallisirt in grossen, schwefelgelben, durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 161°.

Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Methylalkohol, Essigester, Benzol, Xylol, Toluol, Anilin, Amylalkohol, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff und heissem Wasser, unlöslich in Glycerin und Ligroin.

Trotz ihres grossen Krystallisationsvermögens krystallisirt sie aus diesen Solventien nur, wenn sie ziemlich rein ist. Die Krystalle brechen das Licht sehr stark.

0.2288 g Sbst.: 0.6131 g CO₂, 0.1244 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.04, H 6.09.

Gef. » 73.08, » 6.04.

0.1621 g Sbst.: 6.99 ccm ¹₁₀ n-NaOH. Ber. 7.00 ccm.

destillirt, bis kein Zimmtaldehyd mehr überging. Dann wurde das Wasser vom Kolbenrückstand abgegossen und dieser erschöpfend ausgeäthert, nachdem er in Soda gelöst worden war. Aus verdünnter Lösung wurde dann durch Mineralsäure ein pulvriger, hellgelber Körper von sehr einheitlichem Aussehen gefällt. Er wurde abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute an diesem Rohproduct betrug etwa 80 pCt. der Theorie.

Dieser Körper war aber auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen und fiel aus jedem Lösungsmittel harzig aus. Jedenfalls war er keine Cinnamallävulinsäure. Wir vermutheten, der Körper sei ein Polymerisationsproduct und versuchten, ein Oxim desselben darzustellen.

Es trat augenscheinlich Reaction ein, aber ein krystallisirendes Product war nicht zu erhalten. Endlich versuchten wir den Körper durch Kochen mit Alkohol und etwas concentrirter Schwefelsäure zu esterificiren; es entstand auch in guter Ausbeute eine in Soda unlösliche Substanz, aber es war ein braunes, unerfreuliches Harz. Wie die Bestimmung des Molekelgewichtes im Beckmann'schen Apparat — in Benzollösung — zeigte, besitzt die Substanz ein hohes Molekelgewicht, beim Kochen der Lösung jedoch zerfällt sie allmählich. Der Körper wurde im lufttrocknen Zustande untersucht.

Substanz	Volumen	Erhöhung	Mol.-Gew.
0.1028 g	21.95 ccm	0.015°	990
—	23.4 »	0.025°	562
0.1115 g	22.4 »	0.02°	795
—	23.4 »	0.03°	508
—	25.3 »	0.04°	351
—	27.7 »	0.06°	232

Das Mol.-Gew. der monomolekularen Cinnamallävulinsäure ist = 230. Eine Gefrierpunktsbestimmung in Eisessig ergab die Zahl 210.

0.2602 g Sbst.: 0.6850 g CO₂, 0.1415 g H₂O.

Cinnamallävulinsäure. C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.04, H 6.09.

Gef. » 71.79, » 6.03.

Bestimmung des Molekelgewichts (Apparat Beckmann-Walther) in Benzol (K 100 g = 32) Sbst.: 0.1370 g.

Lösungsmittel	Erhöhung	Mol. Gew.	Gef.	Ber.
21.2 ccm	0.045 ⁰		459	
26.69 »	0.07 ⁰		234	230

Die Säure ist also zuerst dimolekular und zerfällt beim Kochen.

Calciumsalz. Erhalten durch Kochen der Säure mit Kreide. Lange, gelbliche Nadeln, leicht in heissem Wasser löslich. Enthält 4 Mol. Krystallwasser, die bei 115⁰ entweichen.

0.2814 g Sbst.: 0.2149 g H₂O. — 0.2186 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0240 g CaO.

(C₁₄H₁₃O₃)₂Ca + 4 H₂O. Ber. Ca 8.03, H₂O 23.84.
Gef. » 7.84, » 23.63.

Baryumsalz. Wie das Ca-Salz dargestellt. Gelbe Nadeln. 0.1462 g Sbst.: 0.0417 g BaCO₃.

(C₁₄H₁₃O₃)₂Ba. Ber. Ba 22.89. Gef. Ba 22.94.

Silbersalz. Gelbliches, lichtempfindliches Salz.

0.2689 g Sbst.: 0.8530 g Ag.

C₁₄H₁₃O₃Ag. Ber. Ag 31.84. Gef. Ag 31.71.

Das Kupfersalz, durch Fällen einer ammonikalischen Säurelösung durch ein Kupfersalz erhalten, ist ein grüner, voluminöser Niederschlag. Das Strontiumsalz, wie das Kupfersalz dargestellt, ist gelblich, das Magnesiumsalz ist gelblich-grün. Beide sind in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiren in feinen Nadelchen.

Aethylester. 10 g Säure wurden in 30 g absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1/2 ccm concentrirter Schwefelsäure drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde der Alkohol zum grössten Theile abdestillirt, der Rückstand in Eiswasser gegossen, mit Soda versetzt und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirte der Ester in langen, gelb-grünen Nadeln aus. Er ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 82⁰.

0.1541 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.0928 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₃. Ber. C 74.41, H 6.97.
Gef. » 74.28, » 6.81.

Methylester. Hellgelbe Blättchen (aus Aether), Schmp. 88⁰.

0.1971 g Sbst.: 0.5346 g CO₂, 0.1158 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₃. Ber. C 73.77, H 6.55.
Gef. » 73.97, » 6.53.

Cinnamal-lävulinsäure und Hydroxylamin.

Ein Mol.-Gew. Cinnamallävulinsäure wurde in mindestens drei Mol.-Gew. Pottasche gelöst; dazu wurden zwei Mol.-Gew. salzsaures

Hydroxylamin gegeben, worauf die Lösung einen halben Tag lang stehen gelassen wurde. Dann wurde tropfenweise Salzsäure zugefügt. Während die Lösung noch alkalisch reagirte, fiel ein gelblich weisser Körper aus; auf Zusatz von mehr Säure schied sich später ein hochgelber Körper aus; der, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 161° zeigte und sich als unveränderte Säure erwies.

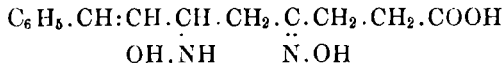
Der in alkalischer Lösung ausgefallene Körper war in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirte daraus in feinen, gelblichen Blättchen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigten, sondern von 130° an sich zersetzten. In kalter Soda ist der Körper unlöslich, ebenso in kalter Natronlauge. Beim Erwärmen dagegen löst er sich darin auf.

0.1194 g Sbst.: 0.2465 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 10.9 ccm N (20°, 744 mm).

C₁₄H₁₈O₄N₂. Ber. C 60.42, H 6.47, N 10.07.

Gef. » 60.49, » 6.38, » 10.04.

Es sind also 2 Mol. Hydroxylamin in Reaction getreten, sodass hier ein Oximidoximsäure vorliegt:



Cinnamal-lävulinsäure und Brom.

Tetrabromid der Säure.

Ein Mol.-Gew. Säure wurde in Chloroform gelöst und dazu vier At.-Gew. Brom, gelöst in Chloroform, unter Eiskühlung langsam zugeköpft. Das Brom wurde sofort absorbirt, und es entwickelte sich etwas Bromwasserstoff.

Nachdem alles Brom zugegeben war, wurde zwei Stunden stehen gelassen und dann im trocknen Luftstrome das Chloroform verdunstet. Es blieb eine helle, gelbliche Masse zurück, die sich sehr leicht in Nylol, Alkohol und Benzol löste. Das Product war aber durch kein Mittel zur Krystallisation zu bringen, und schied sich immer als Oel aus. Kein besseres Resultat gab eine Bromirung in Eisessig, und ebenso erfolglos war es, die fein gepulverte Säure längere Zeit einer Bromatmosphäre auszusetzen.

Nach mehrwöchentlichem Stehen fand sich eine Probe mit kleinen Krystallen durchgesetzt, die Schmiere wurde auf Thon gestrichen, die Krystalle konnten durch Umlösen aus Alkohol gereinigt werden (in Alkohol ziemlich schwer löslich). Schmp. 203°.

0.1118 g Sbst.: 0.1550 g AgBr.

C₁₄H₁₁O₃Br₄. Ber. Br 58.18. Gef. Br 58.88.

Tetrabromid des Aethylesters.

Sowohl beim Bromieren durch Einwirkung von Bromdampf auf die fein zerriebene Substanz, als auch in Chloroform-, Aether-, Schwefelkohlenstoff-Lösung — wobei stets 4 Atome Brom aufgenommen wurden — entstanden zunächst nur Schmierer, in denen erst nach langem Stehen spärliche Krystalle sich bildeten. Auf Thon gestrichen und einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre ausgesetzt, konnte das Harz von den festen Theilen getrennt werden; diese wurden aus Alkohol umkrystallisirt (ziemlich schwer löslich). Glänzende, weisse Nadelchen, Schmp. 152°.

0.1181 g Sbst.: 0.2440 g AgBr.

$C_{16}H_{18}O_3Br_4$. Ber. Br 55.20. Gef. Br 55.49.

trans-8-Phenyl-4-keto-6.7-octen-1-säure.

(Reductionsproduct der Cinnamallävulinsäure mit Natriumamalgam.)

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Die Reduction der Cinnamallävulinsäure mit Na-Amalgam unter Einleiten von Kohlensäure giebt sehr unbefriedigende Ausbeuten. Besser geht die Reduction in schwach schwefelsaurer Lösung.

10 g Cinnamallävulinsäure (bei Anwendung grösserer Mengen Säure geht die Reduction weniger glatt vor sich) werden in Pottasche und möglichst wenig Wasser gelöst, worauf die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure eben sauer gemacht wird. Dann werden unter guter Eiskühlung und beständigem Schütteln portionenweise (je ca. 10 g) 75 g 3½-procentiges Natriumamalgam (also etwa ein Drittel mehr als berechnet) zugegeben und mit Schwefelsäure die Lösung immer schwach sauer gehalten. Diese wird bald farblos, und nach einer halben Stunde und nach Verbrauch von allem Amalgam wird angesäuert. Die anfangs ölige Säure wird nach kurzem Reiben mit dem Glasstabe fest und bildet graue Klumpen. Sie werden nach einiger Zeit abgesaugt und aus Aether, verdünntem Alkohol oder aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug ca. 80 pOt. der Theorie.

Diese Säure enthielt aber immer noch geringe Mengen unreducirter Cinnamallävulinsäure, von der sie durch Krystallisation kaum zu trennen war, da beide Säuren in den meisten Solventien ungefähr gleich leicht löslich sind. Die Trennung gelang dagegen sicher und ohne Verluste durch fractionirte Fällung.

Dazu wurde das reine Reductionsproduct in Soda gelöst und tropfenweise verdünnte Säure zugegeben. Die Säure fiel anfangs ölig aus, wurde aber nach wenigen Minuten fest und konnte als krystallines Pulver abgesaugt werden. Die ganze Menge wurde zuerst in vier Fractionen gefällt. Die ersten zwei Fällungen waren rein weiss, die dritte schwach gelblich, die vierte entschieden gelb. Sie wurden im Vacuumexsiccator getrocknet und ihre Schmelzpunkte bestimmt. Die beiden ersten Fractionen enthielten keine Cinnamallävulinsäure, dagegen die beiden letzten: diese wurden vereinigt und nochmals durchfrac-

nionirt, wodurch eine vollkommene Trennung der beiden Säuren erzielt wurde. Entsprechend ihrem stärker sauren Charakter fiel die Cinnamallävulinsäure zuletzt aus¹⁾.

Das Reductionsproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin in schönen, grossen, farblosen Prismen vom Schmp. 96°. Es ist leicht löslich in Chloroform, Essigester, Xylol, warmem Benzol, Alkohol, Aceton, Aether, Toluol, Eisessig etc., weniger leicht in Schwefelkohlenstoff, kaltem Benzol, Ligroin und heissem Wasser. Es entfärbt in alkalischer Lösung Permanganat.

0.1719 g Sbst.: 0.4552 g CO₂, 0.1082 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₃. Ber. C 72.41, H 6.89.

Gef. • 72.21, » 6.98.

0.1695 g Sbst.: 7.35 ccm ¹/₁₀-n. NaOH. Ber. 7.30 ccm.

Die Salze der Säure sind in Wasser meist leicht löslich und zerfallen beim Einengen ihrer Lösung unter Kohlendioxydabspaltung. Beim Kochen der Säure mit Alkalicarbonaten zersetzt sie sich und bildet ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel von unangenehm fruchtartigem Geruche, ähnlich dem Oele, das bei der Reduction der Cinnamallävulinsäure mit Amalgam sich bildet. Seine Entstehung durch Kochen in alkalischer Lösung weist darauf hin, dass es kein Lacton ist, da es als solches sich in der Flüssigkeit lösen müsste.

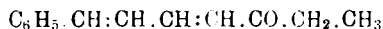
Silbersalz. Zersetzt sich in warmem Wasser, sehr lichtempfindlich.

0.2109 g Sbst.: 0.0674 g Ag.

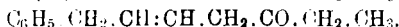
C₁₄H₁₅O₃Ag. Ber. Ag 31.75. Gef. Ag 31.95.

Aethylester. Durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt. Schwach gelbliches Oel, siedet unter 14 mm Druck bei 203°. Unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar.

¹⁾ Bei der Untersuchung der bei dieser Reduction entstehenden Nebenproducte konnte ein Keton in kleiner Menge isolirt werden. Es wurden die Thonscheiben, auf welche das ölige Rohproduct der reducirten Säure gestrichen worden war, mit Aether extrahirt, der Aether wurde mit Sodälösung ausgeschüttelt und verdunstet. Das zurückbleibende Oel wurde in wenig Aether aufgenommen und drei Tage lang mit Bisulfidlösung geschüttelt; die allmählich ausgeschiedenen Krystalle wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es blieb sehr wenig eines gelblichen, fruchtartig riechenden Oeles zurück; wegen der geringen Menge war es nicht möglich, den Körper selbst weiter zu reinigen; wir stellten darum sein Semicarbazon dar. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln vom Schmp. 116°. Das Oel selbst ist auch beim Kochen in Soda und Natronlauge unlöslich, es ist also kein Lacton, sondern vermuthlich das Keton:



oder



0.2206 g Sbst.: 0.5976 g CO₂, 0.1520 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₃. Ber. C 73.84, H 7.40.

Gef. » 73.88, » 7.65.

Methylester. Oel, Sdp. 204 - 205° bei 16 mm Druck.

0.2267 g Sbst.: 0.6088 g CO₂, 0.1533 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₃. Ber. C 73.17, H 7.31.

Gef. » 73.33, » 7.51.

Hydrobromid des Reductionsproductes:

8-Phenyl-4-keto-6-brom-octan-1-säure,

C₆H₅.CH₂.CH₂.CHBr.CH₂.CO.CH₂.CH₂.COOH.

Während bei der Bromirung in einem indifferenten Lösungsmittel zwar 2 Atome Brom aufgenommen, krystallisirende Producte aber nicht erhalten werden, entsteht mit Bromwasserstoff ein festes Hydrobromid.

Die 8-Phenyl-4-keto-6-7-octen-1-säure wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und unter guter Kühlung im Kältegemisch Eisessig-Bromwasserstoff zugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen wurde in Eiswasser gegossen, worin sich das Bromid sofort als weisser Niederschlag ausschied; es ballte sich nach einigen Stunden zu schweren, weissen Flocken zusammen, die bei richtig ausgeführtem Versuch nur durch sehr wenig Schmierer verunreinigt waren.

Der Niederschlag wurde abgesaugt, zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser gewaschen und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildeten sich farblose, lange Prismen vom Schmp. 79°. Das Bromid ist sehr unbeständig; es bräunt sich bei kurzem Stehen an der Luft, und im Vacuumexsiccator wird sofort Brom frei. Es muss darum eingeschmolzen oder unter Wasser aufbewahrt werden.

0.1912 g Sbst.: 0.1125 g AgBr.

C₁₄H₁₇O₃Br. Ber. Br 25.32. Gef. Br 25.17.

Oxim der 8-Phenyl-4-keto-6-7-octen-1-säure,

C₆H₅.CH₂.CH:CH.CH₂.C(:N.OH).CH₂.CH₂.COOH.

Ein Mol.-Gew. Säure wurde in zwei Mol.-Gew. Soda und wenig Wasser gelöst und ein Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin in fester Form zugegeben; die Lösung blieb klar und farblos. Nach drei Stunden fiel auf Säurezusatz ein weisser Körper aus, der aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirte, die den Schmp. 122° zeigten.

Sie lösen sich sehr leicht in kalter Sodalösung, aus der sie auf Säurezusatz wieder unverändert ausfallen.

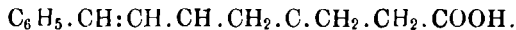
0.1425 g Sbst.: 0.3565 g CO₂, 0.0899 g H₂O. — 0.1396 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 732 mm).

C₁₄H₁₇O₃N. Ber. C 68.01, H 6.83, N 5.66.

Gef. » 68.23, » 6.94, » 5.81.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Hydrobromid
des Reductionsproductes:

1-Phenyl-2-styryl-pyrazolin-4-propionsäure,



Ein Mol.-Gew. ganz trocknes, gepulvertes Hydrobromid wurde mit anderthalb Mol.-Gew. Phenylhydrazin übergossen. Es trat sofort eine Reaction ein, indem sich die Masse stark erwärmte und sich bromwasserstoffsäures Phenylhydrazin bildete. Nachdem zur Beendigung der Reaction noch etwas erwärmt worden war, wurde das Product, ein zäher, gelber Teig, mit verdünnter Salzsäure durchgeknetet, um das überschüssige Phenylhydrazin zu lösen. Dann wurde mit Alkohol übergossen, worauf die Masse fest und krystallinisch wurde. Zur weiteren Reinigung wurde in Alkohol aufgenommen, die Lösung durch Erwärmen eingengt und dann unter Umrühren rasch abgekühlt. Der Körper fiel dann als weisses, krystallinisches Pulver aus und wurde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation bekamen wir zuletzt rein weisse, feine Nadeln vom Schmp. 138°.

Der Körper löst sich in kalter Sodalösung und fällt auf Säuresatz unverändert wieder aus. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

0.1635 g Sbst.: 0.4474 g CO₂, 0.0101 g H₂O. — 0.2216 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 732 mm).

C₂₀H₂₂N₂O₂. Ber. C 75.00, H 6.30, N 8.75.

Gef. » 74.61, » 6.86, » 8.93.

0.1155 g Sbst.: 3.47 ccm ¹/₁₀-n. NaOH. Ber. 3.52 ccm.

Die Verbindung giebt die bekannte Pyrazolinreaction, mit Eisenchlorid oder Bichromat eine vorübergehende intensiv violett-purpurrothe Färbung in salz- oder schwefel-saurer Lösung.

cis-8-Phenyl-6.7-octen-1-säure.

Löst man die oben beschriebene gebromte Säure in überschüssiger, ziemlich concentrirter Pottasche-Lösung und erwärmt, so beginnt bei etwa 30° ein Oel sich abzuscheiden. Es wurde nun noch eine Stunde zum Kochen erhitzt, das alkaliunlösliche Oel ausgeäthert, dann angesäuert und wieder mit Aether extrahirt. Nach dessen Verdunsten blieb ein dickes, gelbes Oel zurück, das nach mehrtägigem Stehen im Vacuumexsiccator krystallisirte; die Krystalle wurden auf Thon gestrichen und einer Alkoholatmosphäre ausgesetzt; schliesslich wurden sie aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigte sich, dass ein Gemisch zweier Körper entstanden war: dicke, farblose Platten vom Schmp. 71° und daneben

zu Warzen vereinigte, feine Nadeln, welche bei 96° schmolzen, Letztere waren identisch mit dem Ausgangsmaterial, dem ersten Reductiionsproducte der Cinnamallävulinsäure. Löst man das Hydrobromid unter Eiskühlung in Kaliumcarbonat und lässt in Eis stehen, so findet keine Einwirkung statt. Erwärmt man jedoch die Lösung der bromirten Säure in Pottasche nur auf $40-50^{\circ}$ und arbeitet im übrigen wie oben beschrieben, so erhält man nur die neue *cis*-Säure vom Schmp. 71° ; geht man über diese Temperaturgrenze hinaus, so entsteht daneben die *trans*-Säure.

Die neue Säure krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin (Sdp. $40-90^{\circ}$) in klaren, durchsichtigen, bis zu 1 cm langen (anscheinend triklinen), vierkantigen Prismen.

0.2812 g Sbst.: 0.7465 g CO_2 , 0.1807 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 72.41, H 6.89.

Gef. » 72.40, » 7.14.

0.2259 g Sbst. erforderten zur Titration: 9.93 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber. 9.82 ccm.

Die Säure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in Ligroin, leicht löslich, ziemlich leicht in warmem Wasser. Permanganat entfärbt sie sofort. Ihr Baryum- und Calciumsalz sind in Wasser leicht löslich, die Alkalisalze zersetzen sich beim Eindampfen ihrer Lösungen auf dem Wasserbade. Das weisse, sehr lichtempfindliche Silbersalz lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in weissen Nadelchen erhalten.

0.0608 g Sbst.: 0.0192 g Ag.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 31.75. Gef. Ag 31.58.

Oxim der *cis*-Säure.

1.2 g Säure, 1.6 g (3 Mol.-Gew.) Soda, 0.6 g Hydroxylaminsalz blieben in wässriger Lösung 3 Tage stehen; auf Zusatz von Salzsäure fiel sodann ein Oel aus, das erst nach mehreren Tagen fest wurde. Nach dem Trocknen auf porösem Thon konnte der Körper durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden.

Perlmutterglänzende Blättchen, leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser löslich. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei $120-121^{\circ}$, ist also fast der gleiche wie der des Oxims der *trans*-Säure; der Schmelzpunkt des Gemisches der beiden Oxime dagegen liegt bei $104-106^{\circ}$.

0.1876 g Sbst.: 9.4 ccm N (15° , 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 5.66. Gef. N 5.75.

Behandelt man die *cis*-Säure mit Eisessig-Bromwasserstoff, so bildet sich dasselbe Hydrobromid, das aus der *trans*-Säure entsteht. (Schmp. 79° , stimmt überein mit dem Schmelzpunkt des Gemisches.)

Keton: 1-Phenyl-2.3-hepten-5-on,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Das bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat auf die gebromte Säure entstandene, alkaliunlösliche Oel wurde in ätherischer Lösung mit Bisulfid durchgeschüttelt, die nach zwölf Stunden ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Schwefelsäure zersetzt. Beim Versuche, das so erhaltene Oel zu destilliren, ging es zwar unter 14 mm Druck bei 230—236° über, verharzte dabei aber nicht unbeträchtlich. Auf die Reindarstellung des Ketones wurde deshalb verzichtet, es wurde jedoch sein Semicarbazon dargestellt. Es fiel beim Vermischen einer alkoholischen Lösung mit Semicarbazidlösung sogleich aus und konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in Form weisser, seidenglänzender Nadeln erhalten werden.

0.1123 g Sbst.: 0.2823 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 735 mm).

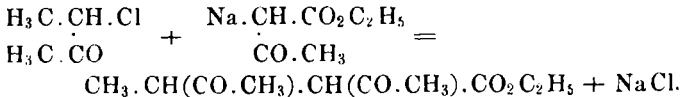
C₁₄H₁₉N₃O. Ber. C 68.56, H 7.75, N 17.14.
 Gef. » 68.56, » 7.61, » 17.31.

Basel, Universitätslaboratorium II.

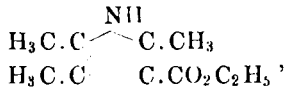
195. G. Korschun: Die Synthese des 2.3.5-Trimethyl-pyrrols.

(Eingegangen am 27. Febrnar 1905.)

Lässt man Methyl- α -chloräthylketon auf Natriumacetessigester reagieren, so entsteht der α, β -Diaceto-*n*-buttersäureester (Methyl-acetonylacetessigester),



Bei Einwirkung des Ammoniaks auf den so erhaltenen Ester tritt eine langsame Reaction ein, die zur Bildung des 2.3.5-Trimethylpyrrol-4-monocarbonesters,



führt.

Dasselbe Pyrrolderivat bildet sich auch bei Synthese nach der Methode von A. Hantzsch¹⁾, d. h. bei Einwirkung des Ammoniaks auf ein Gemisch des Acetessigesters und des Methyl- α -chloräthylketons.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1474 [1890].