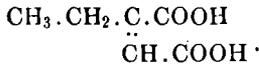


Umwandelung der β -Aethyl-äpfelsäure in Aethyl-maleinsäure.

Erhitzt man die β -Aethyläpfelsäure im Siedekolben, so geht bei etwa 200° ein in der gut gekühlten Vorlage sich zu einer syrupösen Flüssigkeit condensirendes Destillat über, während im Siedekolben nur ein sehr geringer verkohlter Rückstand bleibt. Beim Aufbewahren des Destillats im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure erstarrt dasselbe krystallinisch. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Chloroform mehrfach umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Substanz, welche als eine ausgesprochene Säure sich documentirte, lag bei 100°. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich und erwies sich als identisch mit der Aethyl-maleinsäure¹⁾:



Die Analyse der Aethylmaleinsäure lieferte die ihrer Zusammensetzung entsprechenden Zahlen:

0.9902 g Sbst.: 0.1651 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1072 g Sbst.: 0.1961 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₆H₈O₄. Ber. C 50.00, H 5.56.
Gef. » 49.92, 49.89, » 5.61, 5.71.

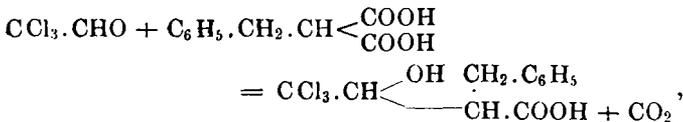
Von der isomeren Aethylfumarsäure²⁾, welche bei 193° schmilzt, ist sie durchaus verschieden.

482. O. Doebner und M. Kersten: Ueber β -Benzyl-äpfelsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingeg. am 18. Juli 1905; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. J. Meisenheimer.)

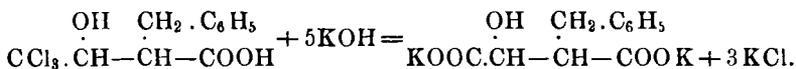
Die Darstellung der β -Benzyläpfelsäure erfolgte nach dem analogen Verfahren, wie es in der vorherigen Abhandlung bezüglich der β -Aethyläpfelsäure mitgetheilt wurde, indem zuerst Chloral mit Benzylmalonsäure und Pyridin zu γ -Trichlor- β -oxy- α -benzylbuttersäure condensirt wurde nach der Gleichung:



¹⁾ Fittig und Fränkel, Ann. d. Chem. 255, 33.

²⁾ Bischoff, diese Berichte 24, 2018 [1891].

und Letztere mittels 10-procentiger Kalilauge in der Wärme in β -Benzyläpfelsäure (und Chlorkalium) umgewandelt wurde:



Die Benzylmalonsäure wurde nach dem Verfahren von Fittig und Röders¹⁾ erhalten, indem gleiche Mol-Gew. Malonsäureäthylester und Natriumäthylat, in absolutem Alkohol gelöst, mit 1 Mol-Gew. Benzylchlorid versetzt wurden. Die sofort unter Erwärmung eintretende Reaction wurde durch Abkühlung gemässigt und dann das Reactionproduct einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Durch wiederholte Fractionirung unter vermindertem Druck wurde der Benzylmalonsäureester als eine unter 12 mm Druck bei 169° siedende Flüssigkeit rein erhalten. Als Nebenproduct entsteht hierbei stets etwas Dibenzylmalonsäureester, wodurch die Ausbeute des Monobenzylmalonsäureesters verringert wird.

Behufs Darstellung der Benzylmalonsäure wurde der Ester mit concentrirter Kalilauge verseift und die Säure durch die berechnete Menge concentrirter Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Benzylmalonsäure wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und der vom Aether befreite Rückstand mehrfach aus Benzol umkrystallisirt. Die reine Säure zeigte den Schmp. 117°.

Condensation der Benzylmalonsäure mit Chloral.

Aequimolekulare Mengen Benzylmalonsäure und Chloral wurden mit überschüssigem Pyridin (dem doppelten Gewichte der angewandten Benzylmalonsäure) versetzt und etwa 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bei 60–70° erwärmt. Nach dieser Zeit war die Entwicklung von Kohlensäure beendet. Das überschüssige Chloral und Pyridin wurden im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit concentrirter Salzsäure neutralisirt zur Bindung des Pyridins und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb die γ -Trichlor- β -oxy- α -benzylbuttersäure neben etwas Hydrozimmtsäure und unveränderter Benzylmalonsäure. Durch Schütteln mit Petroläther wurde die Hydrozimmtsäure entfernt; der Rückstand wurde in Ammoniak gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure die Trichlorsäure ausgefällt, während die Benzylmalonsäure in Lösung blieb. Erst durch wiederholtes Lösen der Trichlorsäure in Alkohol und Ausfällen durch heisses Wasser gelingt es, sie rein zu erhalten.

γ -Trichlor- β -oxy- α -benzylbuttersäure.

Die Säure, wenn sie aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt wird, bildet glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 182°. Sie

¹⁾ Fittig und Röders, Ann. d. Chem. 256, 91.

ist in Wasser und Petroläther schwer löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig.

0.1975 g Sbst.: 0.3207 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1754 g Sbst.: 0.2546 g AgCl.

C₁₁H₁₁O₃Cl₃. Ber. C 44.37, Cl 35.75.
Gef. » 44.29, » 35.89.

Von den Salzen der Trichlorsäure sind die Alkalisalze und diejenigen der alkalischen Erden in Wasser leicht löslich. Analysirt wurden das Silber-, Blei- und Kupfer-Salz, welche in Wasser schwer löslich sind und daher aus der Lösung des Ammoniumsalmes der Säure durch die concentrirten Lösungen des Silbernitrats, Bleiacetats und Kupferchlorids gefällt wurden.

Das Silbersalz, C₁₁H₁₀O₃Cl₃Ag, ist ein weisses Pulver; der Silbergehalt wurde als Chlorsilber bestimmt durch Auflösen der gewogenen Menge des Silbersalzes in verdünnter Salpetersäure und Fällen des Silbers durch Salzsäure in der Siedehitze.

0.1568 g Sbst.: 0.0559 g AgCl.

Ber. Ag 26.69. Gef. Ag 26.45.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes des Silbersalzes erfolgte nach der Methode von Carius durch Zerstörung der Substanz im Bombenrohr mittels rauchender Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat.

0.1379 g Sbst.: 0.1459 g AgCl.

Ber. Cl 26.30. Gef. Cl 26.15.

Das Bleisalz, (C₁₁H₁₀O₃Cl₃)₂Pb, ist ein weisses Pulver.

0.1893 g Sbst.: 0.0715 g PbSO₄. — 0.1907 g Sbst.: 0.2043 g AgCl.

Ber. Pb 25.90, Cl 26.63.

Gef. » 25.81, » 26.49.

Das Kupfersalz, (C₁₁H₁₀O₃Cl₃)₂Cu + H₂O, bildet ein hellgrünes Pulver. Der Kupfergehalt wurde bestimmt als Kupfersulfür durch Fällen des Chlorids mit Schwefelwasserstoff und Glühen des Kupfersulfürs im Wasserstoffstrom.

0.1739 g Sbst.: 0.0212 g Cu₂S. — 0.2534 g Sbst.: 0.0069 g H₂O. — 0.2012 g Sbst.: 0.2556 g AgCl.

Ber. Cu 9.83, H₂O 2.67, Cl 31.53.

Gef. » 9.72, » 2.73, » 31.41.

β-Benzyl-äpfelsäure, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
HOOC.CH(OH).CH.COOH

Die Umwandlung der γ-Trichlor-β-oxy-α-benzylbuttersäure in die β-Benzyläpfelsäure erfolgte durch Erwärmen der Trichlorsäure (1 Mol.) mit 10-procentiger Kalilauge (5 Mol. KOH) auf dem Wasserbade.

Die Lösung des β-benzyläpfelsauren Kaliums wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis Tropolinpapier eben geröthet wurde. Die auf diese Weise in Freiheit gesetzte Benzyläpfelsäure wurde in viel Aether aufge-

nommen, die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, hierauf der Aether abdestillirt. Der ölige Rückstand erstarrte nach einiger Zeit zu einer weissen, festen Masse.

Die so erhaltene Benzyläpfelsäure wurde aus einer Mischung von Aether und Petroläther umkrystallisirt und so als ein fein krystallinisches Pulver vom Schmp. 155° erhalten. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol leicht löslich, schwer löslich dagegen in Petroläther.

0.1698 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0833 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₅. Ber. C 58.90, H 5.41.

Gef. » 58.79, » 5.50.

Salze der β -Benzyl-äpfelsäure.

Das Silbersalz, C₁₁H₁₀O₅Ag₂, wurde aus der wässrigen Lösung der Säure durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit der berechneten Menge Silbernitratlösung als weisses Pulver erhalten und in einem evacuirten Raum getrocknet.

0.1376 g Sbst.: 0.0677 g Ag.

C₁₁H₁₀O₅Ag₂. Ber. Ag 49.29. Gef. Ag 49.18.

Das Bleisalz, C₁₁H₁₀O₅Pb + H₂O, wurde aus der Lösung des Ammoniumsalses durch eine Lösung von Bieiacetat gefällt als weisser, flockiger Niederschlag. 0.2037 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0.0081 g H₂O und lieferten durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol 0.1373 g PbSO₄.

C₁₁H₁₀O₅Pb + H₂O. Ber. H₂O 4.03, Pb 46.28.

Gef. » 3.97, » 46.03.

Das Kupfersalz, C₁₁H₁₀O₅Cu + 1½H₂O, wurde durch Digeriren einer Lösung der freien Säure mit überschüssigem Kupfercarbonat hergestellt. Nach dem Abfiltriren des unzersetzten Kupfercarbonats wurde das Filtrat bis zur beginnenden Krystallhaut eingedampft und der weiteren Krystallisation überlassen. Das Salz bildet wohl ausgebildete blaue Krystalle.

0.1754 g verloren bei 100° 0.0149 g H₂O und lieferten durch Glühen mit Salpetersäure 0.0445 g CuO.

C₁₁H₁₀O₅Cu + 1½H₂O. Ber. H₂O 8.64, Cu 20.34.

Gef. » 8.53, » 20.29.

Die Salze der Erdalkalimetalle mit der β -Benzyläpfelsäure sind in heissem Wasser mittelschwer löslich, bleiben daher beim Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit den Carbonaten der Metalle zum Theil im Niederschlag; aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sie sich nur zum kleinen Theil beim Erkalten aus; indess werden die Salze durch Impfen der erkalteten, übersättigten Lösungen mit einer kleinen Menge des Salzes zur Ausscheidung gebracht. Dieselben sind krystallinisch und frei von Krystallwasser.

Calciumsalz, C₁₁H₁₀O₅Ca.

0.1753 g Sbst.: 0.0371 g CaO. — 0.1576 g Sbst.: 0.0337 g CaO.

C₁₁H₁₀O₅Ca. Ber. Ca 15.26. Gef. Ca 15.13, 15.29.

Baryumsalz, $C_{11}H_{10}O_5Ba$.

0.1468 g Sbst.: 0.0952 g $BaSO_4$. — 0.1911 g Sbst.: 0.1237 g $BaSO_4$.
 $C_{11}H_{10}O_5Ba$. Ber. Ba 38.22. Gef. Ba 38.17, 38.09.

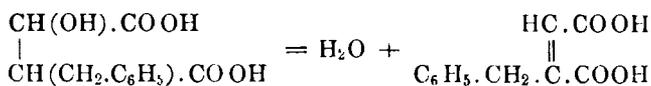
Strontiumsals, $C_{11}H_{10}O_5Sr$.

0.1766 g Sbst.: 0.1312 g $SrSO_4$. — 0.1589 g Sbst.: 0.11.86 g $SrSO_4$.
 $C_{11}H_{10}O_5Sr$. Ber. Sr 35.61. Gef. Sr 35.46, 35.59.

Phenyl-itaconsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot COOH$
 $H_2 \dot{C} \cdot COOH$

Es war zu erwarten, dass bei der trocknen Destillation der β -Benzyläpfelsäure unter Abspaltung von Wasser eine der Malein- resp. Fumar-Säure homologe Säure entstehen würde. Um dies zu prüfen, haben wir feste β -Benzyläpfelsäure in einem Fractionirkolben schnell auf 200° erhitzt. Es gingen gelbe Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu einer gelblichen Flüssigkeit verdichteten, die bald zu einer festen Masse erstarrte. Um etwa gebildetes Anhydrid der erwarteten Säure in die Säure selbst überzuführen, erwärmten wir das Destillat einige Zeit unter Zusatz von etwas Wasser auf dem Wasserbade und schüttelten nach dem Erkalten mit Aether aus. Durch Versetzen mit Petroläther wurde aus der ätherischen Lösung ein weisser Körper ausgefällt, der bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$ ergab, also sich durch den Mindergehalt der Elemente eines Moleküls Wasser von der Benzyläpfelsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, unterschied. Da nun die Verbindung durch ihre Fähigkeit, leicht Brom zu addiren, sich als eine ungesättigte erwies, konnte es sich nur um eine der von Fittig und Arthur Brooke¹⁾ eingehend untersuchten vier isomeren ungesättigten Säuren: Phenylitaconsäure, Phenylcitraconsäure, Phenylmesaconsäure und Phenylaticonsäure handeln.

Da Doebner und Segelitz²⁾ durch schnelles Erhitzen der β -Aethyläpfelsäure auf 200° Aethylmaleinsäure erhalten hatten, so war es wahrscheinlich, dass aus der β -Benzyläpfelsäure unter denselben Bedingungen Benzylmaleinsäure (Phenylcitraconsäure) nach der Gleichung:

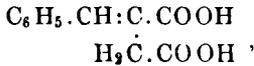


entstehen würde. Die durch trockne Destillation der β -Benzyläpfelsäure erhaltene Säure zeigte jedoch nicht den Schmelzpunkt der Phenylcitraconsäure, $105-108^\circ$, sondern den der Phenylitaconsäure, 180° , mit der sie auch in ihren sonstigen Eigenschaften übereinstimmte,

¹⁾ Ann. d. Chem. 205, 19.

²⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

besonders in den Löslichkeitsverhältnissen. Die Phenylitaconsäure hat die Structur



entsteht also aus der isomeren Phenylcitraconsäure durch eine Verschiebung der Doppelbindung. Da nun die Umlagerung der Phenylcitraconsäure resp. des Anhydrids derselben in die Phenylitaconsäure resp. in deren Anhydrid leicht stattfindet¹⁾, so ist das Auftreten der Phenylitaconsäure anstatt der erwarteten Phenylcitraconsäure leicht erklärlich, indem die wahrscheinlich zunächst entstehende Phenylcitraconsäure sich in die isomere Phenylitaconsäure umlagert.

Analyse der Phenylitaconsäure.

0.0934 g Sbst.: 0.2183 g CO₂, 0.0401 g H₂O. — 0.0896 g Sbst.: 0.2099 g CO₂, 0.0397 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₄. Ber. C 64.01, H 4.90.
Gef. » 63.75, 63.89, » 4.81, 4.97.

483. C. N. Riiber:

Ueber die Bildung isomerer Hydrocinnamyliden-essigsäuren.

(Eingegangen am 28. Juli 1905.)

Die drei theoretisch möglichen, structurisomeren Hydrocinnamylidenessigsäuren, nämlich diejenigen, welche den Formeln C₆H₅.CH:CH.CH₂.CH₂.COOH, C₆H₅.CH₂.CH:CH.CH₂.COOH und C₆H₅.CH₂.CH₂.CH:CH.COOH entsprechen, sind alle schon lange bekannt; dagegen sind raumisomere Säuren dieser Gruppe noch nicht aufgefunden worden.

Die 1.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure (α -Phenyl- β -buten- δ -carbonsäure), Schmp. 31°, ist zuerst von Perkin²⁾ durch Reduction der gewöhnlichen Cinnamylidenessigsäure dargestellt und später von Baeyer und Jackson³⁾, sowie von Fittig, Mayer⁴⁾ und Hoffmann⁵⁾ näher untersucht worden. Ihres Verhaltens wegen, durch vorsichtige Oxydation eine Dioxysäure zu geben, die leicht in ein γ -Lacton übergeht, sowie weil sie beim Kochen mit Natronlauge in eine α, β -ungesättigte Säure übergeführt wird, gab Fittig dieser Säure die genannte Constitution als β, γ -ungesättigte Säure. Diese finde ich durch oxy-

¹⁾ loc. cit. 205, 30.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1877, 792.

³⁾ Diese Berichte 13, 122 [1880].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 268, 51 [1892].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 283, 308 [1894].