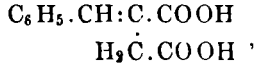


besonders in den Löslichkeitsverhältnissen. Die Phenylitaconsäure hat die Structur



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 stattfindet<sup>1)</sup>, 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 CO<sub>2</sub>, 0.0401 g H<sub>2</sub>O. — 0.0896 g Sbst.: 0.2099 g CO<sub>2</sub>, 0.0397 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. 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 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>.COOH und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.COOH entsprechen, sind alle schon lange bekannt; dagegen sind raumisomere Säuren dieser Gruppe noch nicht aufgefunden worden.

Die 1.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure ( $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -buten- $\delta$ -carbonsäure), Schmp. 31°, ist zuerst von Perkin<sup>2)</sup> durch Reduction der gewöhnlichen Cinnamylidenessigsäure dargestellt und später von Baeyer und Jackson<sup>3)</sup>, sowie von Fittig, Mayer<sup>4)</sup> und Hoffmann<sup>5)</sup> näher untersucht worden. Ihres Verhaltens wegen, durch vorsichtige Oxydation eine Dioxysäure zu geben, die leicht in ein  $\gamma$ -Lacton übergeht, sowie weil sie beim Kochen mit Natronlauge in eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säure übergeführt wird, gab Fittig dieser Säure die genannte Constitution als  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säure. Diese finde ich durch oxy-

<sup>1)</sup> loc. cit. 205, 30.

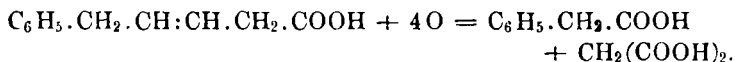
<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1877, 792.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 122 [1880].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 268, 51 [1892].

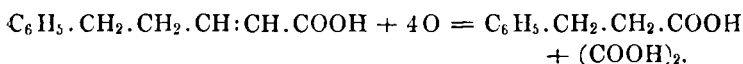
<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 283, 308 [1894].

dative Spaltung des Esters mittels Kaliumpermanganat bestätigt, denn als Spaltungsproducte entstehen Phenylessigsäure und Malonsäure:



Wie ich gefunden habe, entsteht dieselbe Säure bei der Reduction der Allocinnamylidenessigsäure mit Natriumamalgam und zwar in quantitativer Ausbeute.

Die 3.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure ( $\delta$ -Phenyl- $\alpha$ -buten- $\alpha$ -carbonsäure), Schmp. 104<sup>0</sup>, wurde zuerst von Fittig und Hoffmann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natronlauge auf die 1.4-Hydrosäure erhalten, wie oben erwähnt, indem sich die doppelte Bindung in bekannter Weise nach der Carboxylgruppe verschiebt. Dieselben Forscher erhielten sie auch (l. c.) durch die trockne Destillation der Phenyl- $\beta$ -oxyvaleriansäure, sowie durch Kochen der Phenyl- $\beta$ -bromvaleriansäure mit Wasser. Später ist sie von E. Fischer und Hoffa<sup>2)</sup> durch die Oxydation des entsprechenden Aldehyds erhalten worden. Ihre Constitution ist von Fittig aufgestellt auf Grund ihrer Darstellungsweise und der Unfähigkeit der entsprechenden Dioxysäure zur Lactonbildung. Auch in diesem Falle finde ich sie durch die oxydative Spaltung bestätigt, da hierdurch in glatter Weise Hydrozimmtsäure und Oxalsäure entstehen:



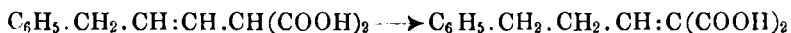
Dieselbe Hydrosäure bildet sich leicht, wenn man Phenyl- $\beta$ -chlorvaleriansäure mit alkoholischer Kalilauge behandelt.

Wenn man von den beiden bekannten Hydrocinnamylidenmalonsäuren ein Molekül Kohlensäure abspaltet, bekommt man eine Hydroessigsäure, und zwar sollte man warten, dass aus der 1.4-Hydromalonsäure die 1.4-Hydroessigsäure entstehe, und aus der 3.4-Hydromalonsäure die entsprechende 3.4-Hydroessigsäure sich bilde. Bei der 1.4-Hydromalonsäure ist dies auch wirklich der Fall, indem die oben beschriebene, bei 31<sup>0</sup> schmelzende Säure immer entsteht, welche Methode der Abspaltung der Kohlensäure man auch wählt. So kann man z. B. die Malonsäure einfach einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzen, wodurch die Kohlensäure abgegeben wird, oder noch besser die Säure unter stark vermindertem Drucke trocken destilliren. Das Schmelzen der genannten Säuren mit Chinolin und Pyridin giebt ebenfalls dasselbe Resultat. Auch ein genügend langes Kochen der Hydromalonsäure mit den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Wasser, verdünnten Säuren, Benzol und Chloroform, führt zu demselben Endproduct.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283. 310 [1894].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1994 [1898].

Dagegen entsteht in unerwarteter Weise aus der 3.4-Hydromalonsäure immer die 1.4-Hydroessigsäure, welches der oben genannten Mittel zur Abspaltung man auch benutzt. (Nur beim Kochen der 3.4-Säure mit Wasser habe ich neben grossen Mengen 1.4-Säure auch die 3.4-Säure, allerdings in sehr geringen Mengen, fassen können.) Man hat also hier einen unerwarteten Fall der Verschiebung der doppelten Bindung bei einer Kohlensäureabspaltung.

Besonders beachtenswerth sind hier die näheren Umstände, wenn man die 1.4-Hydromalonsäure mit Lösungsmitteln, wie Wasser oder Benzol, kocht. Wie ich früher mitgetheilt habe<sup>1)</sup>, wird in diesem Falle zuerst, bevor die Kohlensäure abgespalten wird, die doppelte Bindung nach der Carboxylgruppe verschoben, sodass die 3.4-Hydromalonsäure entsteht, dann wird, wie ich jetzt bewiesen habe, bei der Kohlensäureabspaltung die doppelte Bindung in entgegengesetzter Richtung verschoben, indem das wandernde Wasserstoffatom seinen ursprünglichen Platz einnimmt.



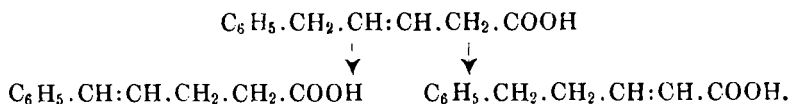
Man könnte sich nun denken, dass primär die 3.4-Hydroessigsäure gebildet wird und diese dann weiter durch die Hitze oder das Lösungsmittel in die 1.4-Hydroessigsäure umgewandelt wird. Directe Versuche mit der 3.4-Hydroessigsäure haben aber ergeben, dass sowohl das Kochen mit den genannten Lösungsmitteln in derselben Zeit, wie bei dem oben erwähnten Versuche, als das Erhitzen für sich oder mit Chinolin oder Pyridin ohne Wirkung sind. Der zweite Uebergang der Doppelbindung von der  $\alpha, \beta$ - in die  $\beta, \gamma$ -Stellung geschieht also nicht nach der Kohlensäureabspaltung; vor dieser Abspaltung kann eine solche Verschiebung auch nicht stattfinden; denn, wie oben erwähnt, bewirkt das Lösungsmittel eben eine entgegengesetzte Verschiebung; ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Malonsäuren kann in diesem Falle die Sache nicht erklären; es bleibt dann nur die einzige Möglichkeit übrig, dass die genannte Verschiebung während der Kohlensäureabspaltung stattfindet. Dass es sich aber hier nicht um eine spezifische Wirkung der Kohlensäure handelt, geht daraus hervor, dass das Schmelzen eines Gemisches von 3.4-Hydroessigsäure und gewöhnlicher Malonsäure, die ja in Essigsäure und Kohlensäure zerfällt, keine Verschiebung bewirkt.

Fittig und Hoffmann<sup>2)</sup> haben die Einwirkung der Natronlauge auf die 1.4-Hydrocinnamylidenessigsäure (Schmp. 310°) untersucht und aus dem Reaktionsgemische zwei Säuren isolirt, nämlich die 3.4-Hy-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3120 [1904].

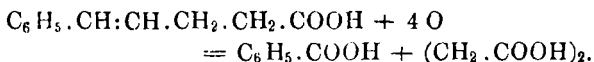
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 283, 308, 317.

drocinnamylidenessigsäure und die Phenyl- $\beta$ -oxyvaleriansäure. Sie nehmen weiter an, dass unverändert gebliebene 1.4-Hydrosäure sich in der Mutterlauge befindet, haben sie aber nicht isolirt und identificirt. Ich bin bei der Wiederholung dieser Versuche insofern zu einem anderen Resultat gekommen, als ich ausser den beiden genannten Säuren, die Fittig und Hoffmann isolirt haben, noch die (bei 90° schmelzende) 1.2-Hydrosäure in nicht unbedeutenden Mengen gefunden habe. Durch die Einwirkung der Natronlauge in der Hitze hat also die doppelte Bindung sich nicht nur nach der Carboxylgruppe, sondern auch in entgegengesetzter Richtung verschoben:



Weiter habe ich in dem Reactionsgemisch die gewöhnliche, bei 31° schmelzende 1.4-Hydrosäure nicht finden können, und es muss daher als zweifelhaft bezeichnet werden, ob sie überhaupt darin stecke; dagegen habe ich eine neue, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, ungesättigte Säure von der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$  isolirt, die vielleicht eine isomere 1.4-Hydrosäure ist; Näheres hierüber werde ich später mittheilen.

Die oben erwähnte 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure ( $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -buten- $\delta$ -carbonsäure), Schmp. 90°, wurde vor einigen Jahren von Fichter und Bauer<sup>1)</sup> von der  $\delta$ -Phenyl- $\delta$ -valerolacton- $\gamma$ -carbonsäure aus durch trockne Destillation oder Kochen mit Wasser erhalten. Ihre Constitution gründen die genannten Forscher (loc. cit.) u. a. auf die Weise ihrer Bildung, bei welcher Benzalglutarsäure als Nebenproduct entsteht. Auch bei dieser Säure lässt sich ihre Constitution durch oxydative Spaltung bestätigen, da bei geeigneten Versuchsverhältnissen Benzoësäure und Bernsteinsäure entstehen:



### Experimentelles.

#### Darstellung der Cinnamyliden-essigsäure.

Nach W. Hinrichsen<sup>2)</sup> lassen die bisher bekannten Darstellungsweisen dieser Säure an Ausbeute zu wünschen übrig. Meinen Erfahrungen nach liegt die Ursache in dem Auftreten harziger und schmieriger Polymerisationsproducte, die das Auskrystallisiren der Säure erschweren. Steht aber eine Quecksilberpumpe zur Verfügung, so

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2002 [1898].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 336, 196 [1904].

kann man die Säure durch Sublimation der Cinnamylidenmalonsäure unter stark vermindertem Druck in guter Ausbeute erhalten, da durch dieses Verfahren die Polymerisationsproducte in dem Sublimationskolben zurückbleiben. Da nun die Cinnamylidenmalonsäure, wie ich früher gezeigt habe<sup>1)</sup>, in quantitativer Ausbeute aus Zimmtaldehyd und Malonsäure bei der Gegenwart von Chinolin erhältlich ist, so empfiehlt sich dieser Weg für die präparative Darstellung dieser Säure. Man verfährt wie folgt:

Ein Anschütz-Kolben mit 10–20 g Cinnamylidenmalonsäure wird mit einem doppelt-U-förmigen Natronkalkrohr verbunden und dieses wieder mit einer Quecksilberpumpe in Rohrverbindung gesetzt. Man evacuirt bis auf etwa 0.3 mm Quecksilberdruck und erhitzt das Kölbchen auf einem Lothar-Meyer'schen Luftbad, wodurch Kohlensäure reichlich schon vor dem Schmelzen der Säure abgegeben wird. Kühlt man das genannte Absorptionsrohr, welches die Kohlensäure absorbirt, in einem Kältegemisch stark ab, so bleibt der Druck unverändert, und die Cinnamylidenessigsäure sublimirt bei etwa 160° über und erstarrt in Vorlage krystallinisch, während nur ca. 10 pCt. als harzige Polymerisationsproducte zurückbleiben.

Die so gewonnene rohe Säure, welche ein wenig Phenylbutadiën enthält, wird aus dem Kölbchen geschmolzen und aus Benzol umkrystallisirt. Man gewinnt schon in dieser Weise über 50 pCt. der Theorie als reine Säure, und die Ausbeute lässt sich durch weitere Behandlung der Mutterlauge beträchtlich vermehren.

#### Darstellung der 1.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure.

Wenn man von der 1.4-Hydro- oder 3.4-Hydro-Cinnamylidenmalonsäure ausgehen will, destillirt man am besten die genannten Säuren im Vacuum, indem man, wie oben beschrieben, verfährt. Unter 0.15 mm Druck gehn bei 127–128° 75 pCt. der Theorie als reine, bei 31° schmelzende Säure über.

Verfügt man nicht über eine Quecksilberpumpe, so kann man die Kohlensäure am besten durch Kochen mit Wasser abspalten, indem man folgendermaassen verfährt: 50 g der Malonsäure werden 7 Stunden mit 500 g Wasser gekocht unter Anwendung eines Rückflusskühlers, die erhaltene Flüssigkeit ausgeäthert, die Aetherlösung getrocknet und der Aether abdestillirt; das so erhaltene Oel wird in niedrig siedendem Benzin gelöst, wodurch beim Abkühlen etwa 80 pCt. der Theorie als Rohsäure gewonnen werden; will man eine ganz reine Säure erhalten, so ist mehrmaliges Umkrystallisiren nöthig, wodurch die Ausbeute stark herabgesetzt wird.

Oxydation des Esters der 1.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure. Diese Oxydation des über das Silbersalz mit Methyljodid

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2274 [1904].

dargestellten Esters wurde im wesentlichen so ausgeführt, wie bei dem entsprechenden Malonsäureester erwähnt ist<sup>1)</sup>; nur muss man, da die Oxydation heftiger verläuft, bei niedriger Temperatur, etwa bei 10°, arbeiten. Die gebildete Phenylessigsäure wird von der durch weitergehende Oxydation entstandenen Benzoësäure durch fractionirte Krystallisation aus Aether getrennt und aus Ligroïn umkrystallisirt. Die entstandene Malonsäure wurde aus dem Säuregemisch durch Condensation mit Zimmtaldehyd und Chinolin als Cinnamylidenmalonsäure isolirt und erkannt.

Oxydation der 3.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure. 1 g der Säure wurde in Sodalösung aufgenommen und bei 0° tropfenweise 70 ccm einer 2-procentigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Die so entstandenen organischen Säuren wurden in bekannter Weise mit Aether extrahirt. Erhalten wurden 0.19 g einer in Benzol unlöslichen Säure, die wesentlich aus Oxalsäure bestand. Der in Benzol gelöste Theil wurde mit Ligroïn versetzt und die abfiltrirte Lösung eingetrocknet; der Rückstand, mit Ligroïn ausgezogen, gab 0.4 g Säure, die bei 48° schmolz und sich als Hydrozimmtsäure erwies.

Darstellung der 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure<sup>2)</sup>. 100 g 1.4-Hydrosäure wurden in 2.5 L Wasser vertheilt, 250 g reines Aetznatron zugesetzt und die so erhaltene Lösung 48 Stunden im Sieden gehalten. Die abgekühlte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die organischen Säuren mit Aether extrahirt. Nach dem Entfernen des Aethers blieben 100.4 g Säuren zurück. Dieses Gemisch wurde zuerst mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, wodurch 33.5 g Phenyl- $\beta$ -oxyvaleriansäure ungelöst zurückblieben. Von der Schwefelkohlenstofflösung wurde nun das Lösungsmittel vollständig entfernt und der erhaltene Säurebrei auf Thon gestrichen, in welchem 29.9 g aufgesaugt wurden, und die zurückgebliebene Krystallmasse in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, aus welchem beim Erkalten ungefähr 16 g 3.4-Hydrosäure auskrystallisirten. Die Mutterlauge wird dann eingetrocknet und auf 1.2-Hydrosäure weiter verarbeitet. Zu diesem Zwecke wird der Rückstand zuerst bei 0.2 mm Druck destillirt, wodurch ungefähr  $\frac{3}{4}$  in die Vorlage übergehen. Dieses Säuregemisch, das aus 1.2- und 3.4-Hydrosäure besteht, wird mit Natronlauge neutralisirt und so weit mit Wasser zugesetzt, dass 3 g Säure auf 100 ccm kommen. Wenn man dann Calciumchlorid zufügt, wird fast nur das Calciumsalz der 1.2-Hydrosäure gefällt. Aus diesem Salze wird die Säure (ca. 8 g) in Freiheit gesetzt, von ein wenig 3.4-Hydrosäure durch Extraction mit kaltem Schwefelkohlenstoff getrennt und nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3123 [1904].

<sup>2)</sup> Vergl. Fittig und Hoffmann, Ann. d. Chem. 283, 309 [1894].

dem Entfernen des genannten Lösungsmittels aus Ligroin umkrystallisiert, wodurch man die reine Säure als glänzende, bei 90° schmelzende Blättchen erhält.

0.1863 g Stbst.: 0.5143 g CO<sub>2</sub>, 0.1188 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.95, H 6.88.

Gef. » 75.29, » 7.15.

Auch der oben genannte Theil des Reaktionsgemisches (29.9 g), welcher als Oel in den Thon aufgesaugt wurde, enthält ein paar Gramme 1.2-Hydrosäure, die man in ähnlicher Weise gewinnen kann. Die Hauptmenge dieses Oels jedoch besteht aus einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, ungesättigten Säure, die unter 0.2 mm Druck bei 122° siedet, in einem Kältegemisch zu einem Krystallbrei erstarrt und deren getrocknetes Calciumsalz der Formel (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca entspricht.

Oxydation der 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure. 0.6 g bei 90° schmelzende Säure wurde in Sodalösung aufgenommen, auf 60 cem verdünnt und allmählich bei 10° 40 cem einer 2-procentigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Die erhaltene Lösung wird in bekannter Weise weiter behandelt, wodurch 0.12 g Benzoësäure und 0.22 g Bernsteinsäure, die nach dem Umkrystallisiren bei 182° schmolz, gewonnen wurden. Malonsäure oder Oxalsäure bildet sich dagegen nicht.

Universitätslaboratorium Christiania.

#### 484. St. v. Kostanecki und B. Schreiber: Ueber ein Isomeres des Kämpferols.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Vor kurzem hat der Eine von uns zusammen mit Cohen<sup>1)</sup> über das 3.4.2'-Trioxy-flavonol und zusammen mit Schleifenbaum<sup>2)</sup> über das 3.4.3'-Trioxyflavonol berichtet. In der heutigen Mittheilung referiren wir über die Synthese des 3.4.4'-Trioxy-flavonols, zu welchem wir gelangt sind, als wir den bei der Kämpferolsynthese benutzten Phloracetophenondimethyläther durch den Gallacetophenondimethyläther ersetzt haben.

Durch Paarung dieses Aethers mit dem Anisaldehyd erhielten wir das 2'-Oxy-3'.4'.4'-trimethoxy-chalkon (I), welches dann nach der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2627 [1904].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2631 [1904].