

10 g Nitroveratrol werden mit 50 g 20-proz. alkoholischer Kalilauge erhitzt und allmählich 15 g Zinkstaub in kleinen Mengen zugesetzt. Die Masse färbt sich sofort dunkelrot, wird aber nach einstündigem Kochen hellgelb. Hierauf wird heiß vom Zinkschlamm abfiltriert und dieser noch einige Mal mit Alkohol ausgekocht. Aus dem alkoholischen Filtrat scheiden sich gelbe Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert und zur Reinigung mit Tierkohle behandelt werden. Der Körper ist in heißem Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich und schmilzt bei 163°.

0.1603 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O_4$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.29.

Azo-hydrochinondimethyläther, $[:N.C_6H_3(OCH_3)_2]_2$.

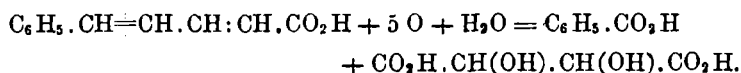
Diese Substanz wurde nach demselben Verfahren wie Azoveratrol aus Nitro-hydrochinondimethyläther gewonnen. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne, dunkelrote Krystalle mit dem Schmp. 142°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter und in konzentrierter Salzsäure mit blauer Farbe lösen. Die Substanz wurde schon von Baessler¹⁾ hergestellt, der den Schmelzpunkt zu 140° angibt.

308. O. N. Riiber:

Die Oxydation der Allo-cinnamyliden-essigsäure.

(Eingegangen am 24. Juli 1911.)

Vor längerer Zeit hat O. Doebner²⁾ gefunden, daß die gewöhnliche, stabile Cinnamyliden-essigsäure bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat in Benzoesäure und Traubensäure gespalten wird:



Da die Cinnamyliden-essigsäure und die entsprechende, von C. Liebermann³⁾ zuerst aufgefundene Allosäure zwei Doppelbindungen enthalten, deren jede die Ursache einer Äthylen-Isomerie sein kann,

¹⁾ B. 17, 2124 [1884].

²⁾ B. 23, 2374 [1890]. ³⁾ B. 28, 1441 [1895].

habe ich versucht, durch eine ähnliche Oxydation der Allosäure darüber Auskunft zu bekommen, ob die Doppelbindung 1—2 die zwischen den beiden Säuren bestehende Isomerie bewirkt oder nicht. In der Tat gelingt es bei einiger Vorsicht, die Allosäure in der Weise zu spalten, daß Benzoesäure und Mesoweinsäure entstehen. Da nun, wie bekannt, die Fumarsäure bei der Oxydation Traubensäure gibt, die Maleinsäure dagegen Mesoweinsäure, so ist durch den erwähnten Oxydationsversuch mit Allosäure die Annahme bestätigt, daß zwischen Cinnamyliden-essigsäure und der entsprechenden Allosäure eine ähnliche Isomerie besteht, wie zwischen Fumarsäure und Maleinsäure, und daß die Doppelbindung 1—2 diese Isomerie der beiden Cinnamyliden-essigsäuren bewirkt.

Eine weitere Folge der vollkommenen Analogie dieser beiden Isomeriefälle ist, daß die für Maleinsäure öfters aufgestellte Dioxylacton-Formel¹⁾ nicht aufrecht zu halten ist, weil sie zwei Carboxylgruppen voraussetzt, während die Allo-cinnamyliden-essigsäure, die eine ähnliche Konstitution haben muß, nur eine einzige solche Gruppe enthält.

10 g Allo-cinnamyliden-essigsäure wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und der Überschuß des Kalis mit Essigsäure neutralisiert, worauf die Lösung mit 2 l Wasser verdünnt wurde. Zu dieser Lösung wurde bei 0—1° langsam unter beständigem Umrühren eine Lösung von 18 g Kaliumpermanganat in 2 l Wasser zugesetzt; dann wurde durch Erhitzen der Lösung bis 30° und kräftiges Schütteln das gebildete Mangansuperoxyhydrat zur Koagulation gebracht, filtriert und mit Essigsäure 1.2 g Benzoesäure gefällt, die durch Umkrystallisation aus Ligroin gereinigt wurde. Mittels Calciumacetat wurde 1.3 g Calciumoxalat gefällt und die in der Lösung enthaltene Mesoweinsäure dadurch isoliert, daß man mit Bleiacetat fällt, den Niederschlag durch Dekantieren sammelt, auswäscht, ihn in etwa 200 ccm Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Ausschütteln der filtrierten Lösung mit Äther, wodurch etwas Benzoesäure entfernt wird, fällt man kochend mit Salmiakspiritus, wodurch nach 2-tägigem Stehen 1.0 g krystallisiertes mesoweinsaures Calcium sich ausscheidet. Es wurde gereinigt durch Auflösen in Salzsäure, Verdünnen bis auf 150 ccm und Zusatz von Salmiakspiritus in der Siedehitze.

Das so erhaltene, schön krystallisierende, schwere Salz bildet kleine, fast quadratische Tafeln, welche sich sehr fest an die Wandungen des Gefäßes ansetzen. Es hatte das gleiche Aussehen wie ein durch Oxydation von Maleinsäure dargestelltes Präparat.

0.2167 g Salz (bei 170° getrocknet): 0.0645 g CaO.

$C_4H_4O_6Ca$. Ber. Ca 21.31. Gef. Ca 21.27.

¹⁾ A. 254, 168 [1889]; Richters organische Chem. 1909, 566; C. 1911, I, 1197.

Daß hier Mesoweinsäure, nicht aber Traubensäure vorliegt, geht außer dem Aussehen nach noch daraus hervor, daß das Calciumsalz mit 3 Mol. Wasser krystallisiert, während wie bekannt¹⁾ das traubensaure Calcium 4 Mol. Krystallwasser enthält.

0.4036 g Salz, an der Luft bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt, wurden bei 170° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei es 0.0917 g Wasser abgab.



Weiterhin wurde eine Lösung der freien Säure durch eine ammoniakalische Gipslösung nicht gefällt, während diese in einer Traubensäurelösung einen reichlichen Niederschlag hervorrief.

Durch diesen Versuch ist also bewiesen, daß die Doppelbindung 1—2 die Isomerie der Cinnamyliden-essigsäure und Allo-cinnamyliden-essigsäure verursacht, was selbstverständlich nicht die Möglichkeit ausschließt, daß die Doppelbindung 3—4 bei diesem Isomerieunterschied mitwirkt. Dieses ist jedoch aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil sowohl die Cinnamyliden-essigsäure wie die Allo-cinnamyliden-essigsäure durch Destillation mit Chinolin dasselbe stabile Phenyl-butadien geben, und weil die Cinnamyliden-malonsäure bei der Chinolin-Schmelze neben Allo-cinnamyliden-essigsäure denselben stabilen Kohlenwasserstoff gibt, während man ein labiles Allo-phenyl-butadien hätte erwarten müssen, falls auch die Doppelbindung 3—4 bei der genannten Isomerie eine Rolle spielt.

309. C. N. Riiber: Δ^3 -Butenyl-benzol.

(Eingegangen am 24. Juli 1911.)

Die Darstellung des Δ^3 -Butenyl-benzols, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ [4-Phenyl-buten-(1)] scheint mit Schwierigkeiten verbunden zu sein, denn man bekommt anstatt des erwarteten Δ^3 -Butenyl-benzols meist das isomere Δ^2 -Butenyl-benzol. So erhielt Aronheim²⁾ durch Kondensation von Benzylchlorid und Allyljodid mittels Natrium einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, dessen Dibromid durch Oxydation Monobrom-phenyl-propionsäure gab und somit Δ^2 -Butenyl-benzol ist.

Doebner und Staudinger³⁾ erhielten bei der Destillation von Allo-cinnamyliden-essigsäure mit Bariumhydroxyd als Nebenprodukt einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, von dem sie annehmen, er sei Δ^3 -Butenyl-benzol, indem sie auf seine Gleichheit mit den von Aron-

¹⁾ B. 14 713 [1881]; A. 226, 198 [1884].

²⁾ A. 171, 225 [1874]. ³⁾ B. 36, 4323 [1903].