

ammoniakal. Ag-Lösung; bei einem anderen Versuch lagen die Schmp. bei 103° und 101°; nach Angabe von E. E. Schmp. 98°. Die kr.-fl. Eigenschaften einiger, aber nicht einheitlicher Kondensprodukte aus diesem festen Aldehyd oder Aldehyd-Gemisch mit Aminen waren auffallend schwach, und die Schmp. andere, als die 1925 von V. K. und 1927 von V. D. gefundenen.

Der Aldehyd von E. E. scheint aus einem Gemisch von höheren Aldehyden zu bestehen.

Das Heptatrienal bedarf somit noch der besonderen weiteren Untersuchung. Doch ist soviel zu ersehen, daß die kr.-fl. Eigenschaften bei Verlängerung der Kette in den en-homologen Aldehyden und in deren Abkömmlingen stark zunehmen.

85. D. Vorländer und Erich Daehn: 7-Phenyl-heptatriensäure¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 9. Januar 1929.)

Die Untersuchung der höheren, der Cinnameryl-acrylsäure folgenden en-homologen Säure bot mehrfaches Interesse für uns: das Verhalten der 3 Doppelbindungen bei Additionsreaktionen, dann die Beantwortung der Frage, ob kr.-fl. Eigenschaften durch Verlängerung der Kette auch ohne *para*-Substitution verstärkt werden. Wir konnten Phenyl-heptatriensäure (im Gegensatz zu ihrem Aldehyd¹⁾) in reiner Form darstellen und nachweisen, daß sie enantiotrop kr.-fl. ist. Es liegt somit die folgende Reihe von nicht *para*-substituierten Säuren vor, bei denen mit zunehmender Verlängerung der Kette und mit jedem Hinzutritt einer weiteren C:C-Gruppe die kr.-fl. Eigenschaften anwachsen:

	I. Schmp.	II. Schmp.	Existenz-Gebiet	kr.-fl. Eigenschaften
Benzoesäure	?	121°	—	nicht kr.-fl.
Zimtsäure ²⁾	etwa 90°	133°	etwa —43°	mo. lat. kr.-fl.
Cinnameryl-acrylsäure ²⁾ .	etwa 131°	165.5°	etwa —34°	mo. lat. kr.-fl.
Phenyl-heptatriensäure .	199° (unt. Zers.)	189°	+10°	en. kr.-fl.

Dabei bleibt unentschieden, ob die C:C-Gruppe nur räumlich, Kette verlängernd, oder außerdem energetisch wirkt, oder auch — was wir für das Wahrscheinlichste halten — mit mehreren, sehr verschiedenen Funktionen kumulativ eingreift.

In der Darstellung der Phenyl-heptatriensäure ist uns G. Engelberg wie bei den Aldehyden mit seiner in der Literatur nicht verzeichneten Untersuchung aus dem Laboratorium von Erlenmeyer jun. (Berlin, 1914) vorangegangen. Wir haben bei der folgenden Beschreibung der Säure die Angaben von E. E. zum Vergleich angeführt. Die kr.-fl. Eigenschaften waren E. E. unbekannt. Man wird wohl in Zukunft beim Arbeiten auf diesem Gebiete nicht die kr.-fl. Erscheinungen außer Betracht lassen dürfen.

¹⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

²⁾ R. Walter, B. 58, 2305 [1925].

7-Phenyl-heptatriensäure-I, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$.

Zur Gewinnung der von E. E. und auch von V. K.¹⁾ beschriebenen Phenyl-pentadienal-malonsäure haben wir durch Benutzung von alkohol. Ammoniak an Stelle von Eisessig bei der Kondensation die Ausbeuten von 40% auf etwa 60% der Theorie steigern können.

Ein Gemisch von 8 g 5-Phenyl-pentadienal-I, 6 g fein gepulverter Malonsäure, 8 ccm Alkohol und 6 ccm konz. wäßrigem Ammoniak (spez. Gew. 0.925) wird unter Umschütteln 15—20 Min. im siedenden Wasserbade erhitzt. Man übersättigt die erkaltete Mischung mit Sodälösung und entfernt harzige Produkte durch Filtrieren oder Ausäthern. Die Dienal-malonsäure fällt in gelben Flocken aus beim Einlaufen der alkalischen Lösung in mit Eis gekühlte verd. Schwefelsäure. Auch durch Kondensation von Dienal (7 g) mit Malonsäure (4.5 g) und Pyridin (4 g) im Wasserbade (3 Stdn.) erhält man die Dienal-malonsäure, wobei ein Unterschied bemerkbar wird, ob man die fertige Dienal-malonsäure mit überschüssigem Pyridin kocht — hier bleibt die Säure fast unverändert —, oder ob man das oben genannte Pyridin-Gemisch über freier Flamme erhitzt — hier entsteht statt der Dienal-malonsäure unter CO_2 -Abspaltung Phenyl-heptatriensäure.

Die 5-Phenyl-pentadienal-malonsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:C(COOH)_2$, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol orange-farbene, feine Nadeln und schmilzt unt. Zers. und CO_2 -Entwicklung (abhängig von der Geschwindigkeit des Anheizens) bei etwa 191° (korr.); E. E. 190° ; V. K. $210-212^{\circ}$ (wahrscheinlich überhitzt bei rascher Temp.-Steigerung).

Zur Darstellung der 7-Phenyl-heptatriensäure-I wird die rohe, mit verd. H_2SO_4 ausgeflockte Dienal-malonsäure nach dem Auswaschen mit Wasser und nach dem Trocknen auf Ton mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäure-anhydrid auf $120-130^{\circ}$ erhitzt. Nach beendeter CO_2 -Entwicklung gießt man die Flüssigkeit in heißes Wasser, kocht die Mischung einige Minuten zur Zerstörung des Anhydrids, läßt erkalten und filtriert die rohe, dunkelbraune Triensäure ab. Diese wird aus kochender verd. Essigsäure (mit Tierkohle) und aus Benzol umkrystallisiert; nahezu farblose oder gelblich weiße, blättrige Krystalle; Ausbeute kaum mehr als 30% der Theorie; Färbung mit konz. H_2SO_4 gelbbraun; schwer löslich in kaltem Ligroin, Eisessig, Wasser, Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, CCl_4 , CS_2 und Äther; löslich in Alkohol und Aceton. Die Triensäure ist entantiotrop kr.-fl.; Schmp. I. etwa 199° und II. $189-190^{\circ}$ (korr.); E. E. Schmp. 187° .

$C_{13}H_{12}O_2$.	Ber. C 78.0,	H 6.0,	Äquiv.-Gew. 200.
	Gef. „ 77.5, 77.8,	„ 6.1, 6.4,	„ 198.

Beim langsamen Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen zeigt die Säure von 180° an eine Änderung bzw. geringe Sinterung, bei $189-190^{\circ}$ entsteht die kryst. Flüssigkeit, bei $197-199^{\circ}$ die amorphe Schmelze. Abwärts beim Erkalten der amorphen Schmelze wird die kr.-fl. Schmelze kaum mehr sichtbar. Erstarrungspunkt abwärts etwa 182° (blättrig, strahlig). Diese erstarrte Masse schmilzt, wieder erhitzt, bei $182-186^{\circ}$ und ist nicht mehr kr.-fl. Durch rascheres Erhitzen im Röhrchen wird an diesen Erscheinungen wenig geändert, die unzweifelhaft dartun, daß die Triensäure beim Erhitzen eine Verwandlung oder Zersetzung erleidet und daher nicht darstellbar ist durch Erhitzen der Dienal-malonsäure über deren Schmelzpunkt.

Mikro-beobachtung: Tafelige, doppelbrechende Krystall-Bruchstücke und prismatische Tafeln (gerade Auslöschung); schmelzen zu entantiotrop kr.-fl. Schlieren und Tropfen, dann am.-fl.; geringe Neigung kr.-fl. zur einachsigen Aufrichtung. Bei wiederholtem Schmelzen und Erstarren verschwindet die kr. Flüssigkeit; Teile der durch Hitze verwandelten Substanz verdampfen oder sublimieren; die erstarrte tafelige Krystallmasse zeigt eine Streifung, die zwischen + Nikols gerade auslöscht.

Kalium-, Natrium- und Ammonium-Salz der Triensäure bilden in Wasser ziemlich schwer lösliche, mikrokristalline Niederschläge. Die Triensäure ist als solche oder als Natriumsalz in wäßriger Aufschlammung gegen Licht, auch bei der Ultraviolett-Bestrahlung, auffällig beständig: ein kleiner Teil wird völlig zersetzt, der größte Teil bleibt scheinbar unverändert.

Verhalten gegen Brom: Verteilt man die Triensäure in Chloroform und gibt bei 10–15° Brom-Chloroform-Lösung bis zur beständigen Brom- (bzw. J- und KJ-)Färbung hinzu, so werden 3 Mol. Brom addiert ohne wesentliche HBr-Entwicklung. Beim Abdunsten der Chloroform-Lösung hinterbleibt ein gelblich weißes Pulver, das sich kaum umkristallisieren läßt.

Methylester: Dargestellt aus 1 g Triensäure, 20 ccm Methanol und 1 g konz. H_2SO_4 durch 5-stdg. Erhitzen im Wasserbade; Abscheidung mit Sodalösung; Ausbeute 75% der Theorie; sehr schwach gelbliche Blättchen aus Methanol; Schmp. 114° (korr.); nicht kr.-fl.; braun mit konz. H_2SO_4 .



Äthylester: Dargestellt wie der Methylester; aus Weingeist kristallisieren fast farblose Blättchen; Schmp. 91° (korr.); nicht kr.-fl.; auch ein Gemisch von Methyl- und Äthylester war nicht kr.-fl.; braun mit konz. H_2SO_4 .



Die amorphe Schmelze des Äthylesters läßt sich beim Erkalten überkühlen und erstarrt dann rhythmisch³⁾ unter starker Kontraktion kr.-fest; diese feste Phase verwandelt sich beim Anwärmen in eine 2. kr.-feste Phase.

Säure-chlorid: Aus je 1 g Triensäure und 10 ccm Thionylchlorid im Wasserbade. Sobald die Säure in Lösung gegangen ist, destilliert man das Thionylchlorid soweit möglich ab und läßt den Rest im Vakuum verdunsten. Das zurückbleibende Öl erstarrt zu einer bräunlichen, festen Masse; leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Aceton, weniger löslich in CS_2 und schwer löslich in Petroläther; gibt bei Versuchen mit feuchten Lösungsmitteln die ursprüngliche Triensäure; für weitere Versuche nicht umkristallisiert.

Anilid: Aus Chlorid und Anilin in Benzol-Lösung; kristallisiert aus Alkohol in mattgelben, prismatischen Krystallen: Schmp. 213° (korr.); bildet 2 kr.-feste Phasen; nicht kr.-fl.; rotbraun mit konz. H_2SO_4 .



Anilid und folgende Amide sind der Beilstein-Probe nach frei von Halogen.

p-Toluid: Blaßgelbe, prismatische Krystalle aus Alkohol, Schmp. 209° (korr.); schwach monotr. kr.-fl. Schlieren, rotbraun mit konz. H_2SO_4 .



p-Anisid: Gelbgrünliche prismatische Krystalle aus Methanol; dimorph enantiotr. kr.-fl.; der mit steigender Temperatur gut zu beobachtende Schmp. liegt bei 203–204° (korr.) (vermutlich Übergang kr.-fest → kr.-fl.). Rotbraun mit konz. H_2SO_4 .

³⁾ Vorländer und Ernst, Ztschr. physikal. Chem. **93**, 521 [1919].

Die amorphe Schmelze ist ohne wesentliche Zersetzung erreichbar; zeigt abwärts beim Erkalten kr.-fl. I, beweglich schlierig, einachsig aufgerichtet, dann kr.-fl. II, pockig, einachsig, zähflüssig; kr.-fest I erscheint nicht immer; beim Anwärmen Übergang kr.-fest I \rightarrow kr.-fest II. Eine der beiden kr.-festen Phasen schmilzt beim Anwärmen direkt am.-fl. auf.

$C_{20}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.6. Gef. N 4.6.

p-Phenetid: Gelbgrünliche Blättchen aus Weingeist; aufwärts gut zu bestimmender Schmp. $210-211^0$ (korr.), schmilzt aufwärts enantiotr. kr.-fl., dann am.-fl.; abwärts beim Abkühlen erscheinen kr.-fl. I und kr.-fl. II wie beim Anisid; eine zweite kr.-feste Phase wird nicht deutlich sichtbar; mit konz. H_2SO_4 rotbraun.

$C_{21}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.4. Gef. N 4.4.

Reduktion der 7-Phenyl-heptatriensäure-I mit Natrium-amalgam.

Bei der Hydrierung wirkt die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes etwas störend. Um wenigstens das Endprodukt der Reduktion in reiner Form zu fassen, wurde je 1 g Triensäure in 300 ccm Wasser verteilt, mit einem Überschuß von Na-Amalgam (50–75 g, etwa $2\frac{1}{2}$ -proz.) unter Umschütteln und Einleiten von CO_2 im Wasserbade erwärmt. Nach 3–4 Stdn. ist die Triensäure in Lösung gegangen. Man filtriert, läßt erkalten und gießt die Lösung in mit Eis gekühlte Salzsäure, wobei die neue hydrierte Säure in weißen Flocken ausfällt; erhalten 1 g. Aus warmem Petroläther kristallisiert die hydrierte Säure in rein weißen Blättchen, die sich wachs-artig anfühlen. Schmp. 64^0 ; sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig; mit konz. H_2SO_4 braun; reduziert Permanganat-Lösung; nicht kr.-fl. Schon nach 3–4 Tagen verliert die Säure an Luft und Licht ihre rein weiße Farbe, sieht gelblich aus und wird klebrig. Die Analysen geben vorläufig keine Entscheidung, ob eine Dihydro- oder Tetrahydro-säure vorliegt, da die Werte für Kohlenstoff zwischen denen für $C_{13}H_{14}O_2$ und $C_{13}H_{16}O_2$ berechneten lagen, während der Wasserstoff-Gehalt für die Tetrahydro-säure zu niedrig war. Andererseits deutet die Titration mit Brom-Chloroform auf die Tetrahydro-säure mit nur einer C:C-Bindung hin: gef. 83 und 84% Br, ber. 78.4. Das Bromierungsprodukt bleibt beim Abdunsten der $CHCl_3$ -Lösung als Harz zurück. Äquivalentgew. der Hydro-säure durch Titration mit NaOH gefunden 201. Die Oxydation mit Permanganat in kalter, alkalischer Lösung ergibt ein niedrig schmelzendes Säure-Gemisch. Wir haben bei Einsatz größerer Substanzmengen Aussicht, voran zu kommen.

Farb- und Licht-Erscheinungen bei Belichtung mit der Quarz-Ultraviolettlampe.

Bestimmte Beziehungen zum mehr oder weniger gesättigten Zustand der Verbindungen ergeben sich nicht. Das Tetrabromid der *p*-Methoxyphenyl-pentadiensäure (*p*-Methoxy-cinnamyliden-essigsäure) leuchtet außergewöhnlich hell in rosaroter Farbe, beinahe stärker als die zweifach ungesättigte Säure selbst. Anissäure leuchtet mindestens ebenso stark, wie *p*-Methoxy-zimtsäure oder Phenyl-heptatriensäure-methylester. Dagegen leuchtet Benzoesäure schwächer als Zimtsäure. Die Leucht-Erscheinung ändert sich mit der Lage der Doppelbindung bei Über-

gang der β, γ -ungesättigten *p*-Methoxyphenyl-hydrocinnamyliden-essigsäure (schwach leuchtend) zur isomeren α, β -ungesättigten Säure (stark leuchtend), oder bei Umlagerung der Methoxy-cinnamyliden-essigsäure (stark) zur Allosäure (schwach). Die völlige Hydrierung der ungesättigten Säuren wirkt schwächend, doch anscheinend nicht ohne Ausnahme.

Sehr auffallend ist die Schwärzung der sämtlichen bisher geprüften Aryliden-amine; die Kondensprodukte aus Aminen und Aldehyden, Phenyl-pentadienal-anisidin, *p*-Methoxy-cinnamylidenphenetidin usw. verschwinden im Lichte der Quarz-Quecksilberlampe und sehen fast ebenso schwarz aus wie die Unterlage, gleichgültig ob sie mehr oder weniger C:C-Bindungen oder CH_3O -Gruppen enthalten. Auch der Äthylester der *p*-Azoxymizsäure sieht schwarz aus. Phenyl-hydrazone indessen leuchten hell auf, auch die Anilide, Aniside etc. der Säuren erscheinen mehr oder weniger hell. Die Verfolgung solcher Unterschiede könnte besonders bei quantitativer Versuchsanordnung zu recht bemerkenswerten Ergebnissen führen.

86. D. Vorländer und Friedrich Wilhelm Guthke: Über die Einwirkung von Alkalilauge auf Chloroform.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 10. Januar 1929.)

Um die merkwürdig starke Reduktionswirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Fehlingsche Lösung zu deuten, hat man, abgesehen von chlorierten Zwischenprodukten CCl_2 und CHCl , von aktiviertem CO und Ortho-ameisensäure, auch einen Aldehyd als primäres Zersetzungsprodukt des Chloroforms vermutet, sei es Ameisensäure in statu nascendi, sei es Formaldehyd¹⁾. Wir haben versucht, mit Methon²⁾ (5.5-Dimethyl-hydroresorcin), wenn auch nicht zu einer Entscheidung, so doch zu einem Einblick zu gelangen, denn das Methon ist ein spezifisches Aldehyd-Reagens. Falls Formaldehyd entstände, so müßte dieser in alkalischer Lösung von Methon glatt als beständiges, gut krystallisierendes Methylendimethon³⁾ gebunden werden.

Unsere Versuche haben ergeben, daß Formaldehyd als Zwischenprodukt der Chloroform-Alkali-Reaktion auszuschließen ist: wir erhielten nicht die Formalverbindung, sondern die Ameisensäure-Verbindung des Methons. Fertig gebildetes ameisen-saures Alkali in neutraler oder alkalischer Lösung bzw. Formiat-Ionen reagieren dagegen nicht mit Methon. Die Verhältnisse liegen hier genau so, wie bei der Reduktion der Fehlingschen Lösung und bei anderen Chloroform-Alkali-Reaktionen.

Wie Chloroform verhielten sich Bromoform (nur etwas träger) und Jodoform (in kochender alkoholisch-alkalischer Lösung), sowie die Chloro-

¹⁾ Geuther, A. **123**, 121 [1862]; Desgrez, Compt. rend. Acad. Sciences **125**, 708 (C. **1898**, I 32); Thiele und Dent, A. **302**, 273 [1898]; Nef, A. **280**, 341 [1894], **298**, 368 [1897]; Mossler, Monatsh. Chem. **29**, 573 [1908]; Baudrimont, C. **1869**, 728; Raikow, Ztschr. angew. Chem. **1917**, 278; Margosches, ebenda **1917**, 307; Staudinger, B. **45**, 502 [1912].

²⁾ Literatur vergl. B. **58**, 2657, Anm. [1925].

³⁾ Vorländer, A. **294**, 314 [1897].