

Die erste Fraktion war offenbar ein Gemisch; sie wurde wegen ihrer Geringfügigkeit nicht näher untersucht.

Die zweite Fraktion, ein schwach gelbes Öl von angenehmem Campher-Geruch, ergab: Mol.-Gew. 208, 206; $n_D^{21.5} = 1.5150$ (nach Abbe). Gef. C 88.32, H 11.31.

Die dritte Fraktion war ein schwach riechendes, gelbes Öl: Mol.-Gew. 206, 208 (C₁₅H₂₁; Ber. 204); $n_D^{21.5} = 1.5212$. Gef. C 88.54, H 11.21.

Die vierte Fraktion — offenbar ein Gemisch — war zu gering, um untersucht werden zu können.

Die fünfte Fraktion hatte: Mol.-Gew. 216, 208, 208 (in Benzol); $n_D^{21.5} = 1.5258$. Gef. C 88.21, H 11.60.

Die sechste Fraktion, ein gelbes, geruchloses Öl: Mol.-Gew. 230, 230 (in Benzol); $n_D^{20.4} = 1.5306$. Eine Analyse konnte infolge zu geringer Menge nicht ausgeführt werden.

Die siebente Fraktion: Mol.-Gew. 230 (in Benzol); $n_D^{20.4} = 1.5306$. Die Substanz war nicht rein genug, um analysiert werden zu können.

Bei der ersten, zweiten und fünften Fraktion ist bemerkenswert, daß hier die Molekulargewichte fast die gleichen sind, so daß zu derselben Klasse gehörende isomere Verbindungen vorliegen dürften. Das Gleiche gilt von der sechsten und siebenten Fraktion. Keine von diesen Fraktionen enthält Sauerstoff (Natrium-Probe).

Eine nähere Untersuchung der diese Fraktionen bildenden Substanzen unterließen wir einerseits wegen ihrer großen Verwandtschaft mit den schon früher von vielen Forschern untersuchten Produkten, andererseits infolge der großen Schwierigkeit, mit geringen Mengen von Substanzen, die immerhin wenig untersuchte Verbindungen enthielten, zu manipulieren.

Zusammenfassung: 1) Es wurde die Abhängigkeit des Kondensations-Prozesses des Acetons in Gegenwart von wäßriger Salzsäure von der Temperatur, der HCl-Konzentration und der Reaktions-Dauer aufgeklärt.

2) Es wurde gezeigt, daß eine Steigerung der Temperatur und der Konzentration der Bildung höherer Kondensationsprodukte förderlich ist.

3) Es wurde in technisch leicht ausführbares Verfahren zur Darstellung von Mesitylen ausgearbeitet, bei welchem eine Ausbeute von 43 % (berechnet auf das verbrauchte Aceton) bzw. von 36 % (berechnet auf das gesamte, zur Reaktion verwendete Aceton) erzielt worden ist.

Leningrad, 12. Juni 1930.

474. Theodor Posner † und Irmengard Sichert, geb. Modrow: Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen, XII.: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Furfur-hippur-säure und deren Ester, sowie auf Furfur-acrylsäure-ester.

(Eingegangen am 23. Oktober 1930.)

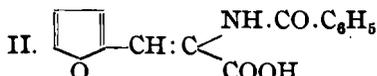
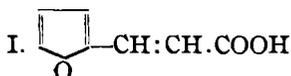
Theoretischer Teil.

Bisher waren die Anlagerungs-Verhältnisse bei den konjugierten Doppelbindungen hauptsächlich an den verschiedenen substituierten Zimtsäuren studiert worden. In der vorliegenden Arbeit wurde nun die Wirkung auf die Additionsfähigkeit bei Ersatz des Benzolkerns durch den

Furan-Ring untersucht und die Beziehung zu den betreffenden Säure-Stärken festgestellt.

I. Vergleich der Säure-Anlagerungsversuche.

a) Leichtigkeit der Anlagerung: Es zeigte sich, daß der Furan-Ring die Dissoziation der Säure erhöht und die Additionsfähigkeit recht erheblich erschwert: Furfur-acrylsäure (I) addiert schwerer als Zimtsäure, $C_6H_5.CH:CH.COOH$, und Furfur-hippursäure (II)

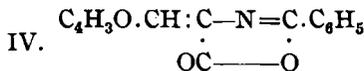
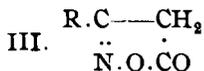


schwerer als Benzal-hippursäure, $C_6H_5.CH:C(NH.CO.C_6H_5).COOH$. Ebenso wie Benzal-hippursäure schwerer anlagert als Zimtsäure, addiert auch Furfur-hippursäure schwerer als Furfur-acrylsäure.

Tabelle I zeigt die mit Hydroxylamin gemachten Säure-Anlagerungsversuche, bei denen quantitative Ausbeuten angegeben worden sind.

Wie die Rubrik des unveränderten Ausgangsmaterials zeigt, ordnen sich die Substanzen, die einen Furan-Ring besitzen, gut in die Reihe des zunehmenden Anlagerungsvermögens entsprechend abnehmender Dissoziation ein. (Jedenfalls stimmt dies für die Säuren, deren Dissoziationskonstanten angegeben sind.)

Ib) Reaktionsprodukte: Betrachten wir die Reaktionsprodukte der verschiedenen Säure-Versuche näher, so nimmt bei kurzem Erhitzen mit abnehmender Säure-Stärke die Bildung von Oxamino-säuren $R.CH(NH.OH).CH_2.COOH$ zu; bei längerem Kochen werden diese dann immer mehr zu Oximen $R.C(:N.OH).CH_3$ oxydiert. Die Entstehung des anderen Oxydationsproduktes, des Isoxazolons III, und des Reduktionsproduktes, der



Amino-säure $R.CH(NH_2).CH_2.COOH$, ist unregelmäßig. Das für die Oxydations- und Reduktionsprodukte Gesagte gilt auch für die Substanzen mit dem Furan-Ring.

Im allgemeinen entsteht bei den Säuren mehr Oxim (auch absolut genommen), bei den Estern mehr Amino-säure.

2. Vergleich der Ester-Anlagerungsversuche.

a) Leichtigkeit der Anlagerung: Die Ester addieren viel leichter als die entsprechenden Säuren, Äthylester meist etwas schwerer als Methyl-ester (vergl. Tabelle II, welche die mit quantitativen Ausbeute-Angaben versehenen Ester-Hydroxylamin-Anlagerungsversuche enthält).

Ta-
Säure-Anlagerungsversuche. Aus-

Ausgangsmaterial, möglichst nach abnehmender Säure-Stärke geordnet ¹⁾	Dissoziationskonstanten		Unverändert. Ausgangsmaterial		
		angenäherte Werte ¹⁾	Kurze Kochzeit	10-stdg. Kochen	240 stdg. Kochen
α -Methyl-zimtsäure ²⁾			100	100	85
β -Phenyl-zimtsäure ²⁾			100	100	82
Furfur-hippursäure ³⁾	1.5×10^{-3}				51.9 (4.2 Ester)
Furfur-acrylsäure ²⁾	1.5×10^{-4}		100	100 (15 Std.)	24
β -Methyl-zimtsäure ²⁾			100	100	16
α -Phenyl-zimtsäure ²⁾			100	62	12
α -Äthyl-zimtsäure ²⁾			100	59	58
Benzal-hippursäure ²⁾				40 (30 Std.)	
<i>o</i> -Nitro-zimtsäure ⁴⁾		1.1×10^{-4}	86.9 ⁶⁾	14.0	4.1 (5 Tg.)
<i>o</i> -Methyl-zimtsäure ⁵⁾		3.9×10^{-5}	85.6 ⁶⁾	11.5	
Zimtsäure { kurz. Kochzeit ⁵⁾ 10-stdg. Kochzeit ⁴⁾ 240-stdg. Kochzeit ⁶⁾ }	3.7×10^{-5}		57.3	2.2	2.3
<i>p</i> -Methyl-zimtsäure ⁵⁾		3.4×10^{-5}	56.0 ⁶⁾	2.4 ⁶⁾	
<i>m</i> -Methyl-zimtsäure ⁶⁾		2.9×10^{-5}	54.9 ⁶⁾	2.4 ⁶⁾	
Zimt- <i>o</i> -carbonsäure ⁴⁾		1.6×10^{-4}	3.5	44.2	
			Phthalid-essigsäure		

aH = alkylierte Hydroxylamino-säure.

„+“: Ausbeute vorhanden.

Schon in der Kälte reagieren die Ester meist sehr gut mit Hydroxylamin, während die Säuren, außer der einfachen Salzbildung mit Hydroxylamin, noch keine Einwirkungsprodukte bilden. Im Gegensatz zu den Säuren, die dann in der Hitze nur 1 Mol. Hydroxylamin an ihr Molekül anlagern können, treten die Ester in der Kälte auch mit 2 und 3 Mol. Hydroxylamin in Reaktion, und zwar steigt die Fähigkeit, 1–3 Mol. Hydroxylamin aufzunehmen, von dem Ester der stärksten Säure bis zu dem der schwächsten Säure, z. B. Furfur-hippursäure-methylester 1 Mol.; Benzal-hippursäure-äthylester 2 Mol.; Zimtsäure-ester 3 Mol. NH₂.OH. Eine Ausnahme bilden die meisten OH- und OCH₃-kernsubstituierten Zimtsäure-ester, die in der

¹⁾ Erklärung: Modrow, Dissertat. Greifswald 1926.

²⁾ Posner, A. 389, I [1912]. ³⁾ Modrow, Dissertat, Greifswald 1926.

⁴⁾ Schulz, Dissertat., Greifswald 1925.

⁵⁾ Schreiber, Dissertat., Greifswald 1924.

⁶⁾ Auf den Mittelwert von Zimtsäure bezogen (der feineren Unterschiede wegen).

belle I.

beuten in Mol.-Prozenten angeben.

Oxamino-säure			Oxydations-produkt						Reduktions-produkt			Oxydations-: Reduktions-Produkt		Oxim: Isoxazolon		
Kurze Kochzeit	10-stdg. Kochen	240-stdg. Kochen	Oxim			Isoxazolon			Amino-säure			10-stdg. Kochen	240-stdg. Kochen	10-stdg. Kochen	240-stdg. Kochen	
			Kurze Kochzeit	10-stdg. Kochen	240-stdg. Kochen	Kurze Kochzeit	10-stdg. Kochen	240-stdg. Kochen	Kurze Kochzeit	10-stdg. Kochen	240-stdg. Kochen					
o	o	25.3 aH	o	o	15	o	o	o	o	o	3	o:0	o:0.20	o:0	o:0	1:0.50
+	+									o						
8.1	o	o	o	10.7	14.5 (5Tg)	o	o	o	o	31.2	40.0 (5Tg)	1:2.9	1:2.76 (5 Tg.)	1:0	1:0	1:0 (5 Tg.)
15.1	3.3		o	23.7		o	4.6		o	54.3		1:1.92		1:0.19		
39.9	o	o	o	28.3	54.3	o	31.7	2.7	o	33.0	36.9	1:0.55	1:0.65	1:1.12	1:0.05	
41.1 ⁶⁾	4.3		o	28.8		o	23.8		o	39.3		1:0.75		1:0.83		
41.2 ⁶⁾	5.3		o	29.3		o	34.0		o	26.7		1:0.42		1:1.16		
95 Oxamino-anhydrid	15.8		o	6.2		1.2	12.5							1:2		Oxim-: Oximino-anhydrid

Kälte überhaupt nicht anlagern können. Bei einer großen Anzahl von Estern haben wir 100% Ausbeute an Anlagerungsprodukt in der Kälte.

2b) Reaktionsprodukte. Die Oxim- und Isoxazolon-Ausbeuten nehmen gemäß den umgekehrt proportionalen Dissoziationskonstanten der entsprechenden Säuren zu; dies ist auch gültig für die beiden Substanzen mit dem Furan-Ring. Eine Ausnahme macht nur der *o*-Nitro-zimtsäure-ester.

Die Amino-säuren bilden sich in den meisten Fällen ebenfalls in umso größeren Mengen, je schwächer die entsprechenden Säuren werden. Dies ist aber nicht der Fall bei Furfur-hippursäure-, *o*-Nitro- und *trans-o*-Methoxy-zimtsäure-ester.

Auffallend ist es, daß Furfur-hippursäure-ester in der Kälte schon Oxydations- und Reduktionsprodukte bildet, was bei den übrigen Estern sonst nicht vorkommt, und daß trotz der langsamen Anlagerung auch beim Kochen sich eine verhältnismäßig hohe Amino-säure-Ausbeute ergibt.

Beim Furfur-hippursäure-ester bilden sich beim Kochversuch, abweichend von dem Zimtsäure-ester, kleine Mengen der entsprechenden Säure, und ebenso bildet sich bei der Furfur-hippursäure etwas von dem zugehörigen Ester.

Ta-
Ester-Anlagerungsversuche, Aus-

Ausgangsmaterial, möglichst nach d. Dissoziat. der freien Säuren geordnet ¹⁾	Dissoziationskonstanten der freien Säuren		Unver- ändert. Aus- gangs- material	
	²⁾	ange- nähere Werte ¹⁾	Kälte	10-stäg. Kochen
Furfur-hippursäure-methylester ³⁾	1.5×10^{-3} ³⁾		65.9	17.4 (1.5 Säure)
Furfur-acrylsäure-äthylester { Kälte ²⁾ Koch. ³⁾	1.5×10^{-4} ³⁾		100	7.6 ⁹⁾ 4Std.)
Benzal-hippursäure-äthylester ²⁾				
β -Äthyl-zimtsäure-methylester ²⁾				
α -Phenyl-zimtsäure-methylester ²⁾				
<i>o</i> -Nitro-zimtsäure-äthylester ⁴⁾		1.1×10^{-4}	o	o
<i>p</i> -Nitro-zimtsäure-äthylester ²⁾				
<i>m</i> -Nitro-zimtsäure-äthylester ²⁾				
Acrylsäure-methylester ²⁾	5.6×10^{-5}			
<i>m</i> -Oxy-zimtsäure-methylester ²⁾			100	
<i>cis-o</i> -Methoxy-zimtsäure-methylester ²⁾	5.5×10^{-5}		100	
<i>o</i> -Methyl-zimtsäure-methylester ⁵⁾		3.9×10^{-9}	o	
<i>m</i> -Methoxy-zimtsäure-methylester ²⁾			100	
Zimtsäure-äthylester ²⁾			o	
Zimtsäure-methylester { Kälte ²⁾ Koch. ³⁾		3.7×10^{-6}	o	9.6
<i>p</i> -Methyl-zimtsäure-methylester ⁵⁾		3.4×10^{-6}	o	
<i>m</i> -Methyl-zimtsäure-methylester ⁵⁾		2.9×10^{-6}	o	
<i>trans-o</i> -Methoxy-zimtsäure-methylester ²⁾	2.1×10^{-5}		100	
<i>o</i> -Oxy-zimtsäure-äthylester ²⁾	2.1×10^{-5}		100	
<i>p</i> -Oxy-zimtsäure-methylester ²⁾	2.1×10^{-5}		100	
<i>p</i> -Methoxy-zimtsäure-methylester ²⁾	2.1×10^{-5}			
Zimt- <i>o</i> -carbonsäure-diäthylester ⁴⁾		1.6×10^{-4}		

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials.

a) Furfur-hippursäure (II): 100 g Hippursäure wurden mit den in den Annalen¹⁰⁾ angegebenen Mengen Furfurol unter Rückfluß auf etwa 120° im Ölbad erhitzt und wie dort weiter zu dem Azlacton IV (Ausbeute 92 g) verarbeitet.

¹⁾ Berechnet nach Harries u. Haarmann, B. 37, 254 [1904].

²⁾ Tabellen von Landolt-Börnstein, außer ²⁾.

³⁾ Bei diesem Versuch H₂O-Einwirkung.

¹⁰⁾ Erlenmeyer jun. u. Stadlin, A. 337, 283 [1904].

belle 2.

beuten in Mol.-Prozenten angegeben.

Oxamino- säure	Oxydationsprodukt					Reduktions- produkt Amino- säure		Oxydations-: Reduktions- produkt		Oxim: Isoxazolon	
	Kälte	10-stdg. Kochen	Kälte	10-stdg. Kochen	Kälte	10-stdg. Kochen	Kälte	10-stdg. Kochen	Kälte	10-stdg. Kochen	Kälte
7.7 aH	4.9	1.6	3.4	14.9	4.0	9.4	68.9	1:0.57	1:9.31	1:9.31	1:1.18
o			10.6 ^o) 4Std.)		4.6 ^o) (4Std.)		26.4 ^o) (4Std.)		1:1.74 ^o) (4 Std.)		1:0.43 ^o) (4 Std.)
18.7 HH							+				
100 HH	o	o	9.3	o	o	o	26.0	1:2.8			
57 HH											
68 HH											
{ 14.8 H											
{ 37.6 HA											
o							44				
o											
100 HH											
o							44				
100 HO			11.7		13.3		63.4		1:2.54		1:1.14
100 HO											
100 HO											
o							43				
o											
o							92				
+ HO											
(10 Tg. 83.9)											
HH											
(20 Tg) { HH											
{ HO											

aH = alkylierte Hydroxylaminosäure.

HH = Hydroxylamino-hydroxamsäure.

H = Hydroxylamino-diacrylsäure-dimethylester.

HO = Hydroxylamino-hydroxam-oximhydrat.

HA = Hydroxylamino-diacrylester-monohydroxamsäure.

„+“: Ausbeute vorhanden.

50 g des Roh-Az lactons, in 400 ccm verd. Natronlauge unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, wurden dann mit 700 ccm verd. Salzsäure versetzt. Die ausgefallene Furfur-hippursäure wurde nach sofortigem (wichtig!) Umkrystallisieren aus Alkohol in einer Ausbeute von 35 g erhalten.

b) Hippursäure: Die Darstellung sei wegen der guten Ausbeute und wegen der dabei entdeckten Benzoyl-diglykolamidsäure (s. u.) genauer beschrieben. Zunächst

wurde von der bei Levy¹¹⁾ angegebenen Glykokoll-Darstellung ausgegangen, indem man eine Lösung von 180.0 g Monochlor-essigsäure in 125 ccm Wasser unter fortwährendem Rühren in 1.5 l konz. Ammoniak-Flüssigkeit tropfen ließ. Nach 24-stdg. Stehen wurde das NH₃ durch Abdampfen auf dem Wasserbade vertrieben. Dieses mit Ammonium-Verbindungen verunreinigte Glykokoll wurde¹²⁾ in möglichst wenig Wasser gelöst, dann Natronlauge hinzugefügt und unter Schütteln bei dauernd alkalischer Reaktion mit etwa 175 g Benzoylchlorid tropfenweise versetzt. Nachdem der Geruch des Benzoylchlorids vollständig verschwunden war, wurde der entstandene Niederschlag (Benzamid) abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wodurch Hippur- und Benzoesäure ausfielen. Diese beiden Produkte ließen sich am besten mittels Benzins trennen, aus welchem die Hippursäure beim Erkalten auskristallisierte. Nach dem Umlösen aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz zeigte letztere den Schmp. von 190—191°.

Da ein vollständiges Lösen des Hippur-Benzoesäure-Niederschlags in Benzin sehr lange dauert, genügt es, wenn man ihn in Benzin einige Zeit kocht, wobei die Benzoesäure am schnellsten in Lösung geht. Bei der so gereinigten Hippursäure wurde nach dem Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle-Zusatz ein Präparat vom Schmp. 187—188.5° erhalten. Im Beilstein-Handbuch¹³⁾ ist der Hippursäure-Schmelzpunkt mit 187.5°, bei Vanino mit 190° angegeben. Die Ausbeute an Hippursäure betrug 90% der Theorie.

Furfurhippursäure-methylester.

Bei der Herstellung des Esters aus dem Azlacton nach den Literatur-Angaben¹⁴⁾ wird zunächst ein Öl erhalten; ein sogleich krystallinischer Niederschlag fällt aus, wenn man wie folgt verfährt: Man löst 4 g Natrium in 1500 ccm Methylalkohol und fügt 3 ccm Wasser hinzu; in 1740 ccm einer solchen methylalkohol. Natronlauge nimmt man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade 94.0 g Roh-Azlacton auf. Beim Versetzen mit 1914 ccm Wasser fällt dann ein gelblichweißer, krystallinischer Niederschlag aus, der aus Methylalkohol umgelöst wird. Schmp. 141°. Ausbeute an Rohprodukt 78 g.

c) Furfur-acrylsäure (I)¹⁵⁾ wurde durch Verseifen ihres aus Essigester und Furfurol hergestellten¹⁶⁾ Äthylesters (Sdp. 232°), und zwar durch 1½-stdg. Erwärmen mit Natronlauge, erhalten. Schmp. 139—140°.

d) *n*-Hydroxylamin-Lösung wurde in Äthylalkohol nach Posner¹⁶⁾, in Methylalkohol nach Schreiber¹⁷⁾ bereitet.

e) *N*-Benzoyl-diglykolamidsäure, C₆H₅.CO.N(CH₂.COOH)₂.

Bei der Hippursäure-Darstellung fiel aus der salzsauren Mutterlauge des abfiltrierten Hippursäure- und Benzoesäure-Niederschlags nach längerem Stehen ein besonders schön krystallisierendes Produkt aus. Dieses wurde aus wenig Wasser unter Tierkohle-Zusatz und dann, da es mit Benzoesäure verunreinigt war, noch aus Benzin umkrystallisiert; Schmp. 68°. Es ist leicht löslich in Methylalkohol, heißem Chloroform und Benzol; langsamer löslich in Natronlauge; ziemlich schwer löslich in Salzsäure, kaltem Wasser und kaltem Benzin.

0.1521 g Sbst.: 0.3107 g CO₂, 0.0636 g H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 7.9 ccm N (17°, 746 mm). C₁₁H₁₁O₆N (237.16). Ber. C 55.68, H 4.68, N 5.91. Gef. C 55.73, H 4.68, N 6.14.

Es hatte sich demnach bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlor-essigsäure als Nebenprodukt Imino-diessigsäure (Diglykolamidsäure) und daraus bei

¹¹⁾ Levy, Anleit. zur Darstellung organ.-chem. Präparate.

¹²⁾ vergl. Vanino, Handb. d. präparativ. Chemie: Hippursäure-Darstellung aus Glykokoll. ¹³⁾ Conrad, Journ. prakt. Chem. [2] 15, 245 [1877].

¹⁴⁾ Erlenmeyer jun. u. Stadlin, A. 337 [1904].

¹⁵⁾ Posner, Journ. prakt. Chem. [2] 82, 425 [1910].

¹⁶⁾ Posner, A. 389, 37 [1912].

¹⁷⁾ Schreiber, Dissertat. Greifswald, 1924

der Benzoylierung deren Benzoylderivat $C_6H_5.CO.N(CH_2.COOH)_2$ gebildet. Um sicher zu gehen, wurde diese Säure auch noch durch Benzoylieren der nach Heintz¹⁸⁾ dargestellten Diglykolamidsäure bereitet.

Dieses Nebenprodukt wurde nicht erhalten, wenn man das Benzoylchlorid weniger vorsichtig zu der Glykokoll-Lösung hinzufügte und nachher reichlich ansäuerte, statt nur einen sehr geringen Salzsäure-Überschuß zuzugeben. Diese für die Entstehung der Benzoyl-diglykolamidsäure wichtigen Voraussetzungen sind auch für eine gute Hippursäure-Ausbeute im gleichen Sinne zu beachten.

2. Messung der Säure-Stärken der Zimtsäure, Furfur-acrylsäure und Furfur-hippursäure.

Zunächst wurden die Säure-Stärken colorimetrisch bestimmt; hierbei zeigte sich, daß die Zimtsäure am schwächsten und die Furfur-hippursäure am stärksten war, während der Wert für die Furfur-acrylsäure dazwischen lag. Dann wurde die Gasketten-Methode angewandt und diese Reihenfolge bestätigt.

Die zu untersuchenden gepufferten 0.001-n. Säure-Lösungen wurden folgendermaßen hergestellt: 0.0002 Mol. Säure wurden in 100 ccm 0.001-n. Natronlauge gelöst. Das zur Natronlauge verwandte destillierte Wasser war durch Kochen und Durchleiten von Wasserstoff von Kohlensäure frei gemacht worden.

Als Normal-Elektrode wurde hierbei zunächst die Wasserstoff-Elektrode ($H_2/0.1-n. HCl$) benutzt und dann noch zum Vergleich die Kalomel-Elektrode ($Hg/HgCl, KCl/1/1$). Die Gegen-Elektrode bestand aus einem platinieren Platindraht, der knapp in die gepufferte, wäßrige 0.001-n. Lösung der zu untersuchenden Säure hineintauchte. Durch Einleiten von Wasserstoff wurde die Luft verdrängt und das Platin mit Wasserstoff gesättigt. Die Elektroden wurden durch eine Zwischenflüssigkeit verbunden, die aus gesättigter KCl-Lösung bestand. Dann wurden die Potential-Differenzen (E. K.) gemessen und hieraus die Wasserstoff-Exponenten (p_h) berechnet nach der Formel a), wenn die Bestimmung mit Hilfe der Wasserstoff-Elektrode gemacht worden war, und nach der Formel b), wenn die Messung mit Hilfe der Kalomel-Elektrode ausgeführt war.

$$a) 10^{-p_h} = 0.0924 \cdot 10^{-EK(w)} : 0.0578$$

$$b) p_h = \frac{EK(k) - 0.286}{0.0578}$$

$$\text{Die Dissoziationskonstante } K = 10^{-p_{h_{1/2}}} = \frac{10^{-p_h} \cdot (10^{-3} + 10^{-p_h})}{(10^{-3} - 10^{-p_h})}$$

Tabelle III.

Messungen nach der Gasketten-Methode²⁾.

	E. K. (w)	E. K. (k)	Wasserstoff- p_h Elektrode	Kalomel- p_h Elektrode	(aus d. höch- sten p_h ber.)	K (berechn. aus $p_{h_{1/2}}$)
Furfur-hippursäure...	0.1281	0.4767	3.25	3.30	2.82	1.51×10^{-3}
Furfur-acrylsäure....	0.1674	0.5103	3.93	3.88	3.83	1.49×10^{-4}
Zimtsäure (frisch um- krystallisiert)		0.5418		4.43	4.40	3.98×10^{-6}
Zimtsäure ¹⁹⁾					4.43	3.68×10^{-6} 3.8×10^{-3} (1927)

¹⁸⁾ Heintz, A. 145, 49.

¹⁹⁾ Nach Tabellen von Landolt-Börnstein.

Bei der Zimtsäure liegt der Wert der gefundenen Dissoziationskonstanten ein klein wenig höher als er in der Literatur angegeben ist.

Auch nach Roth²⁰⁾ werden bei der Gasketten-Methode etwas höhere Dissoziationskonstanten erhalten, als nach den Leitvermögens-Bestimmungen. So führt Roth als Beispiel die Benzoesäure an, deren Dissoziationskonstante nach der Gasketten-Methode 7.6×10^{-5} , nach dem Leitvermögen 6.6×10^{-6} beträgt.

Die ausgeführten Messungen nach der Gasketten-Methode scheinen also etwas zu hohe Werte für die Dissoziations-Konstanten ergeben zu haben, die aber doch noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen dürften.

3. Anlagerungsversuche und Derivate der Produkte.

a) Auf 1 Mol. Ausgangsmaterial wurden bei fast allen Versuchen 4 Mol. Hydroxylamin verwandt. Die Versuche wurden ausgeführt: bei 4-, 10-, 240-stdg. Kochdauer und bei 10-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Auf die zahlenmäßigen Ergebnisse der vielen quantitativ durchgeführten Einzelversuche²¹⁾ soll hier nicht näher eingegangen werden. Eine kurze Übersicht ist in den Tabellen I und II zu finden. Die entstandenen Amino-säuren, Oxime, Isoxazolone und Oxamino-säuren ließen sich auf ähnliche Weise voneinander trennen, wie Posner und Schreiber²²⁾ es bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die verschiedenen Methylzimtsäuren angeben. Als besonderes Produkt wurde bei dem Furfur-hippur-säure-ester-Versuch eine methylierte Oxamino-säure gefunden, für das ein Analogon bei den Anlagerungsversuchen in der Zimtsäure-Reihe noch nicht beobachtet worden ist.

b) Abkömmlinge der Furfur-acrylsäure.

β -Amino- β - α' -furfuryl-propionsäure, $C_4H_3O.CH(NH_2).CH_2.COOH$, umkrystallisiert aus Alkohol mit Tierkohle-Zusatz unter geringem Hinzufügen von Wasser; Schmp. 206^0 ²³⁾.

Acetyl-furan-oxim, $C_4H_3O.C(:N.OH).CH_3$, aus Wasser umkrystallisiert, löslich in Äther; Rohprodukt: Schmp. 102^0 .

4.236 mg Subst.: 0.409 ccm N (16^0 , 759 mm).

$C_4H_7O_3N$ (125.10). Ber. N 11.20. Gef. N 11.39.

γ - α' -Furfuryl-isoxazolone, $C_4H_3O.C \equiv N$, Rohprodukt: Zers.-
 $CH_2.CO.O$

Pkt. 147^0 ; löslich in Alkalien, unlöslich in Salzsäure.

4.782 mg Subst.: 0.385 ccm N (17^0 , 761 mm).

$C_7H_5O_3N$ (151.09). Ber. N 9.27. Gef. N 9.49.

Salzsaures β -Amino- β - α' -furfuryl-propionsäurechlorid, $C_4H_3O.CH(NH_2).CH_2.CO.Cl$, HCl: 15 g fein gepulverte, trockne β -Aminosäure wurden in 73.0 ccm Acetylchlorid suspendiert, eisgekühlt, langsam unter gründlichem Verreiben mit 19.13 g Phosphorpentachlorid versetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. unter Eiskühlung und $\frac{1}{2}$ Stde. bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach 2-stdg. Stehen wurde das salzsaure Säure-chlorid abfiltriert

²⁰⁾ Roth, Phys.-chem. Übungen, S. 213 [1921].

²¹⁾ Modrow, Dissertat. Greifswald, 1926.

²²⁾ Posner u. Schreiber, B. 57, 1133 [1924].

²³⁾ Posner, A. 389, 107 [1912]; Schmp. 205^0 .

und mit Acetylchlorid und Petroläther gewaschen. Ausbeute 17.6 g = 86.7% der Theorie.

β -Amino- β - α' -furfuryl-propionanilid, $C_4H_3O.CH(NH_2).CH_2.CO.NH.C_6H_5$: 10.5 g des salzsauren Säure-chlorids wurden in etwa 70 ccm absol. Äther suspendiert, bei gewöhnl. Temperatur in eine Lösung von 17.7 g Anilin in etwa 60 ccm absol. Äther nach und nach unter gründlichem Verreiben im Mörser eingetragen und mit Wasser versetzt. Nach der Trennung von Wasser- und Äther-Schicht wurde aus ersterer das Anilid mit überschüssiger Natronlauge gefällt und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 92°. Das Anilid ist leicht löslich in Chloroform, Salzsäure, heißem Benzol; etwas langsamer löslich in kaltem Methylalkohol; schwer löslich in Äther, Natronlauge, kaltem Wasser.

0.1405 g Sbst.: 15.25 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ (230.20). Ber. N 12.17. Gef. N 12.46.

c) Abkömmlinge der Furfur-hippursäure.

α -Benzoylamino- β -amino- β - α' -furfuryl-propionsäure, $C_4H_3O.CH(NH_2).CH(NH.CO.C_6H_5).COOH$: Aus Methylalkohol mit Tierkohle-Zusatz umkrystallisiert: schneeweiß, Schmp. 173.5°. Schwer löslich in Äther, Benzol, kaltem Methylalkohol; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Natronlauge, Salzsäure, absol. Alkohol.

0.1358 g Sbst.: 0.3052 g CO_2 , 0.0613 g H_2O . — 0.1445 g Sbst.: 12.7 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{14}H_{14}O_4N_2$ (274.20). Ber. C 61.29, H 5.15, N 10.21. Gef. C 61.31, H 5.05, N 10.26.

γ - α' -Furfuryl- β -benzoylamino-
isoxazon, $C_4H_3O.C \begin{array}{c} \text{---} \\ \parallel \\ N.O.CO \end{array} CH.NH.CO.C_6H_5$

Aus wenig Methylalkohol mit Tierkohle-Zusatz umkrystallisiert. Zersetzte sich bei 181.5°. Beim Stehen an der Luft wurde die Verbindung gelb, sie ist also luft-empfindlich. Schwer löslich in Wasser, Salzsäure, Benzol, Ligroin, Chloroform, Toluol, Chlor-benzol, Xylol, Pyridin, Petroläther, Äther; etwas löslicher in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig; leicht löslich in Natronlauge, Natriumcarbonat, heißem Methyl- und Äthylalkohol.

0.1192 g Sbst.: 0.2718 g CO_2 , 0.0379 g H_2O . — 0.1361 g Sbst.: 12.3 ccm N (16°, 753.5 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ (270.17). Ber. C 62.20, H 3.73, N 10.37. Gef. C 62.21, H 3.56, N 10.58.

Das Isoxazon wurde in alkalischer Lösung mit Natriumnitrit unter Eintropfen in eisgekühlte verd. Schwefelsäure in das charakteristische Nitroso-Derivat überführt und dadurch noch gekennzeichnet.

Methylierte α -Benzoylamino- β -hydroxylamino- β - α' -furfuryl-propionsäure: Die methylierte Oxamino-säure war schwierig rein darzustellen. Beim Umlösen aus Methylalkohol bildete sich eine eiweiß-artige Masse, die sich nicht filtrieren ließ. Die Gallerte wurde ganz eingedampft, auf ein Saugfilter gebracht, einige Male mit wenig Methylalkohol übergossen, um schmierige Verunreinigungen herauszulösen, und dann sofort abgesaugt.

Die Substanz ist löslich in Eisessig, Natronlauge, Salzsäure, Methylalkohol; schwer löslich in Wasser, Ligroin, Benzol, Äther. Schmp. 203°.

20.470 mg Sbst.: 44.450 mg CO₂, 9.130 mg H₂O. — 4.130 mg Sbst.: 0.337 ccm N (19°, 759.7 mm).

C₁₅H₁₆O₅N₂ (304.23). Ber. C 59.20, H 5.30, N 9.21. Gef. C 59.24, H 4.99, N 9.54.

Der etwas hohe Stickstoff-Gehalt mag von Spuren von Oxamino-säure herrühren.

Für die Formel dieser methylierten Oxamino-säure gibt es drei Möglichkeiten:

- I) C₄H₃O·CH(NH·OCH₃)·CH(COOH)·NH·CO·C₆H₅,
- II) C₄H₃O·CH(N(OH)·CH₃)·CH(COOH)·NH·CO·C₆H₅,
- III) C₄H₃O·CH(NH·OH)·CH(COOCH₃)·NH·CO·C₆H₅.

Da die Verbindung soda- und alkali-löslich ist, also eine freie Carboxylgruppe besitzen muß, scheidet III aus. Fehlingsche Lösung wird nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit reduziert. Die Substanz scheint sich hier also in Oxamino-säure zu verwandeln, die die Reduktion dann bewirkt. Die verhältnismäßig leichte Verseifbarkeit macht Formel II unwahrscheinlich und gibt Formel I den Vorzug.

Daß sich derartige Oxamino-säuren sehr leicht methylieren lassen, ist schon bei der β -Hydroxylamino- β -phenyl-propionsäure beobachtet worden²⁴⁾, wenn auch die Alkylierung im letzteren Falle nicht ganz so leicht vor sich geht und das Methylderivat noch schneller von freiem Alkali wieder zerlegt wird.

ω -Benzoylamino- α -acetyl-furan-oxim, C₄H₃O·C(:N.OH)·CH₂·NH·CO·C₆H₅: Das Oxim krystallisiert beim Lösen in wenig Methylalkohol und Versetzen mit Wasser in weißen Nadeln aus. Vor dem Umlösen mußte der eingedampfte Äther-Rückstand auf ein Saugfilter gebracht und mit wenig Methylalkohol gewaschen werden, um schmierige Beimengungen zu entfernen; ein Aufkochen in Methylalkohol mit Tierkohle ohne dieses Waschen genügte nicht zur Reinigung. Schmp. 157°. Das Oxim ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Natronlauge, Methyl- und Äthylalkohol; schwer löslich in Wasser und Salzsäure.

5.834 mg Sbst.: 2.592 mg H₂O, 13.620 mg CO₂. — 3.727 mg Sbst.: 0.376 ccm N (20°, 751.5 mm).

C₁₃H₁₂O₃N₂ (244.19). Ber. C 63.91, H 4.96, N 11.47. Gef. C 63.67, H 4.97, N 11.62.

Bei 1-stdg. Kochen des Oxims in konz. Salzsäure zwecks Überführung in das Keton spaltete sich Benzoesäure ab.

α -Benzoylamino- β -ureido- β - α' -furfuryl-propionsäure, C₄H₃O·CH(NH·CO·NH₂)·CH(NH·CO·C₆H₅)·COOH: 1 g Amino-säure wurde in 70 ccm heißem Wasser gelöst und mit 1 g Kaliumcyanat 3 Stdn. auf freier Flamme in leichtem Sieden erhalten, ohne Wasser nachzufüllen. Die auf etwa 6 ccm eingedampfte Lösung wurde nach dem Erkalten mit 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und dann weiter tropfenweise mit verd. Salzsäure, bis kein weiterer Niederschlag entstand. Eine bestimmte Konzentration ist für diese Reaktion nötig. Ausbeute an Rohprodukt: 0.8 g, aus 50 ccm Wasser mit Tierkohle-Zusatz umkrystallisiert. Schmp. 196°.

0.1270 g Sbst.: 14.4 ccm N (20°, 771 mm).

C₁₆H₁₆O₅N₃ (317.23). Ber. N 13.25. Gef. N 13.40.

²⁴⁾ Posner, B. 39, 3515 [1906].