

Ob dieses aminometrische Verfahren für die Praxis nützlich werden könnte, vermag ich nicht zu entscheiden. Für die schwächeren Amine kennt man kein anderes besseres Verfahren. Gibt es eine in Chloroform lösliche Säure, etwa eine Sulfonsäure, die man an Stelle des Chlorwasserstoffs setzen könnte? Schwefelsäure ist in Chloroform ganz unlöslich; Trichlor-essigsäure⁷⁾ und wasserfreie Oxalsäure geben keine brauchbaren Farbumschläge, wenigstens nicht mit Dimethylamino-azobenzol; Bromwasserstoff an Stelle von Chlorwasserstoff bietet keine Vorteile; Versuche mit Pikrinsäure⁸⁾ und verschiedenen Indicatoren sind noch nicht spruchreif.

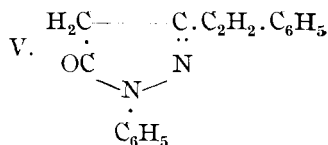
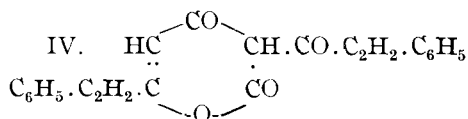
366. W. Borsche und M. Lewinsohn:
Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, XIV. Mit-
teil.¹⁾: Über Cinnamoyl-essigester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 28. Oktober 1933.)

In den vorhergehenden Abhandlungen wurde nachgewiesen, daß die charakteristischen Bestandteile der Kawawurzel (Kawain, Dihydrokawain, Methysticin, Dihydro-methysticin, Yangonin) sich von γ -ungesättigten β -Keton-säuren $X.CH:CH.CO.CH_2.CO_2H$ ableiten, deren Ester aus den entsprechend acylierten Acetessigestern durch Entacetylierung synthetisch gewonnen werden können: $X.CH:CH.CO.CH(CO_2R).CO.CH_3 \xrightarrow{H_2O} X.CH:CH.CO.CH_2.CO_2R + CH_3.CO_2H$.

Da die typische Atomgruppierung $.CO.CH_2.CO_2R$ des Acetessigesters in diesen Estern unverändert vorhanden ist, mußten sie, wie der Stammstoff, zu den verschiedenartigsten Synthesen verwendbar sein. Wir haben einige davon mit dem Anfangsglied der Reihe, dem Cinnamoyl-essigester, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (I), durchgeführt und zum Vergleich auch die gesättigte Verbindung, den δ -Phenyl- β -keto-valeriansäure-ester, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (II), denselben Umwandlungen unterworfen, über die wir im folgenden berichten.

Cinnamoyl-essigester entsteht, neben anderen Produkten (Zimtsäure, Benzal-aceton usw.), in guter Ausbeute bei der Teilhydrolyse des Cinnamoyl-acetessigesters, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(CO_2C_2H_5).CO.CH_3$ (III), durch 75-proz. Essigsäure und ist als Cu-Verbindung leicht aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Zur Reinigung wird er am besten aus Petroläther umkrystallisiert. Denn bei der Destillation im Vakuum zersetzt er sich größtenteils zur zugehörigen Dehydracetsäure $C_{22}H_{16}O_4$ (Styryl-6-cinnamoyl-3-pyrnon-(2.4), IV).



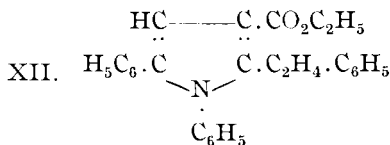
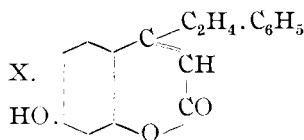
⁷⁾ vergl. Weissberger u. Fasold, Ztschr. physikal. Chem. (A) **157**, 65 [1931].

⁸⁾ Die Lösungen der Säure in $CHCl_3$ sind beinahe farblos und geben mit Dimethylamino-azobenzol einen scharfen Umschlagpunkt.

¹⁾ XIII. Mittel.: B. **66**, 803 [1933].

Mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin tritt er zu einem beständigen Dinitrophenyl-hydrazon zusammen. Dagegen liefert er mit Phenyl-hydrazin über das Phenyl-hydrazon hinweg schnell das Pyrazolon V. Versuche, ihn mit Resorcin zu einem Cumarin zu kondensieren oder seine Na-Verbindung mit Phenacylbromid zu einem Diketo-ester umzusetzen, haben uns nicht zu den gewünschten oder anderen wohldefinierten Stoffen geführt. Erhalten haben wir solche aber aus der Na-Verbindung und 2.4-Dinitrochlor-benzol bzw. Cinnamoylchlorid, nämlich α -[2.4-Dinitro-phenyl]-cinnamoyl-essigester, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (VI), und Dicinnamoyl-essigester, $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO)_2 CH \cdot CO_2C_2H_5$ (VII). Beide sind „C-Derivate“. Denn bei der Keton-Spaltung entsteht aus VI ω -Cinnamoyl-2.4-dinitro-toluol, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (VIII), aus VII das schon von Lampe und Milobedzka beschriebene Dicinnamoyl-methan, $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO)_2 CH_2$ (IX)²⁾.

Durch katalytische Hydrierung mit Pd-Kolloid läßt sich der Cinnamoyl-essigester unschwer zu δ -Phenyl- β -keto-valeriansäure-ester (II) reduzieren, ohne daß das Carbonyl dabei merklich in Mitleidenschaft gezogen würde. Der gesättigte Ester ist bei Zimmer-Temperatur flüssig und kann ohne allzu große Verluste durch Dehydracetsäure-Bildung im Vakuum destilliert werden. Er gibt eine äther-lösliche, dunkelgrüne Cu-Verbindung, die aber wegen mangelnder Krystallisationsfähigkeit nicht zu seiner Reinigung taugt, und mit Dinitrophenyl-hydrazin ein Dinitrophenyl-hydrazon wie der ungesättigte Ester. Anders als dieser, vereinigt er sich aber mit Resorcin glatt zu einem Cumarin X.

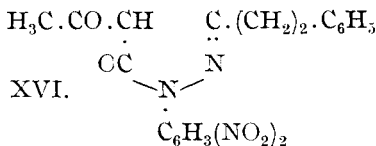
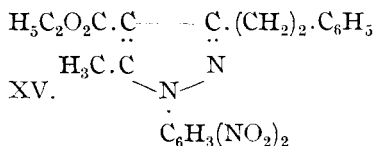


Ebenso glatt setzt sich seine Na-Verbindung mit ω -Brom-acetophenon zu 1.6-Diphenyl-1.4-dioxo-hexan-3-carbonsäure-äthylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (XI), um, den wir durch Ammoniak in ein gut krystallisierendes Imin, durch Erhitzen mit Anilin-acetat in den gleichfalls krystallisierten 1.5-Diphenyl-2-[ω -phenyl-äthyl]-pyrrol-3-carbonsäure-äthylester (XII) überführen konnten. Durch Cinnamoylchlorid entsteht aus ihr das C-Cinnamoyl-Derivat, daraus beim Überhitzen mit Wasser Cinnamoyl-dihydro-cinnamoyl-methan, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (XIII).

Im Anschluß an die Hydrierung des Cinnamoyl-essigesters haben wir schließlich auch noch den α -Cinnamoyl-acetessigester katalytisch reduziert und sind so zum δ -Phenyl- α -acetyl- β -keto-valeriansäure-äthylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ (XIV), gekommen. Er kann im Hochvakuum ohne Zersetzung destilliert werden und bildet eine krystallisierte, in Äther mit tiefblauer Farbe lösliche Cu-Verbindung. Mit Dinitrophenyl-hydrazin reagiert er unter Ringschluß, der in der Haupt-

²⁾ B. 46, 2235 [1914].

sache zu einem 1-[2'.4'-Dinitro-phenyl]-5-methyl-3-[ω-phenyl-äthyl]-pyrazol-4-carbonsäure-äthylester (XV) führt, daneben aber



eine kleine Menge des Pyrazolons XVI ergibt³⁾. Durch Hydrolyse wird er z. T. zu 1-Phenyl-3,5-dioxy-hexan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (XVII), z. T. aber auch zu Phenyl-keto-valeriansäure bzw. Benzyl-aceton abgebaut⁴⁾. In reinem Zustande erhält man das Diketon XVII leichter durch katalytische Hydrierung von Cinnamoyl-aceton. Um es durch ein kristallisiertes Derivat zu charakterisieren, haben wir es mit Resorcin zu Methyl-[ω-phenyl-äthyl]-7-oxy-benzopyryliumchlorid kondensiert.

Außer dem Cinnamoyl-essigester sind in den letzten Jahren im hiesigen Institut einige weitere γ-ungesättigte β-Keton-ester dargestellt und untersucht worden, von denen wir in diesem Zusammenhang noch den [3.4-Methylenedioxy-cinnamoyl]-essigester, $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ (XVIII) und den [α-Phenyl-cinnamoyl]-essigester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ (XIX) beschreiben wollen.

Beschreibung der Versuche.

A) Cinnamoyl-essigsäure-äthylester (I).

Cinnamoyl-acetessigester wird mit der 4-fachen Menge 75-proz. Essigsäure einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdünnen der erkalteten Lösung mit viel Wasser fällt ein Öl aus, das beim Aufbewahren im Eisschrank fast völlig erstarrt. Die Krystalle schmelzen nach scharfem Absaugen oberhalb 40°. Sie sind fast reiner Cinnamoyl-essigester (Ausbeute etwa 50% des Ausgangs-Materials). Aus Petroläther (Sdp. 40°) wird er in derben, farblosen Prismen vom Schmp. 46° erhalten.

0.0650 g Sbst.: 0.1700 g CO_2 , 0.0369 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 71.56, H 6.42. Gef. C 71.33, H 6.35.

Dem von den Krystallen abgesaugten Öl wird durch Lösen in Äther und Durchschütteln mit Cu-Acetat-Lösung der Rest des Esters als Cu-Verbindung entzogen. Sie kristallisiert aus Chloroform in tiefgrünen, beinahe schwarzen Prismen und schmilzt von 185—187°.

0.1002 g Sbst.: 0.0162 g CuO . - $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Cu}$. Ber. Cu 12.78. Gef. Cu 12.92.

Das im Äther zurückgebliebene, hellgelbe Öl riecht stark nach Benzal-aceton. Es destilliert unter 15 mm in der Hauptsache um 160°, der Rest von 180—200°. Die Hauptfraktion läßt sich durch Impfen mit einem Kryställ-

³⁾ Die Formeln XV und XVI sind nicht bewiesen. In beiden Fällen können auch die durch Vertauschung von $\cdot\text{CH}_3$ und $\cdot\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ leicht abzuleitenden Isomeren vorliegen.

⁴⁾ Übereinstimmend damit entsteht beim Überhitzen von Cinnamoyl-acetessigester mit Wasser nicht nur Cinnamoyl-aceton, sondern auch ziemlich viel Benzal-aceton.

chen von Benzal-aceton leicht zum Erstarren bringen und auch durch Semicarbazid (Schmp. des Semicarbazons 185⁰) als solches charakterisieren. Der höher siedende Anteil erstarrt freiwillig und erweist sich durch Schmp. und sonstige Eigenschaften als Zimtsäure.

Das 2.4-Dinitrophenyl-hydrazone des Cinnamoyl-essigsäure-äthylesters krystallisiert aus Aceton in derben, roten Prismen; es schmilzt bei 170—171⁰.

2.950 mg Sbst.: 0.362 ccm N (20⁰, 760 mm).

$C_{19}H_{12}O_6N_4$. Ber. N 14.07. Gef. N 14.29.

1-Phenyl-3-styryl-pyrazolon-(5) (V): Aus 2.2 g Cinnamoyl-essigester und 1.1 g Phenyl-hydrazin in 25 ccm Eisessig durch 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade. Danach wird durch Wasser gefällt und aus Methanol umkrystallisiert. Bräunliche Prismen, Schmp. 148—149⁰.

2.453 mg Sbst.: 7.015 mg CO₂, 1.305 mg H₂O. — 3.925 mg Sbst.: 0.380 ccm N (23⁰, 745 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$. Ber. C 77.82, H 5.38, N 10.69.

Gef. „ 78.02, „ 5.95, „ 10.94.

α -[2.4-Dinitro-phenyl]-cinnamoyl-essigsäure-äthylester (VI). Eine Mischung von 2.2 g Cinnamoyl-essigester in 25 ccm Äther, 0.23 g Natrium in 5 ccm Alkohol und einer konz. ätherischen Lösung von 1.8 g 2.4-Dinitro-chlor-benzol wird 2 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten entzieht man ihr den Dinitrophenyl-ester durch Ausschütteln mit sehr verdünnter Natronlauge, solange letztere sich merklich färbt. Aus den vereinigten Auszügen wird er durch verd. Salpetersäure als dunkelgelbes Öl gefällt, das nur sehr langsam erstarrt. Es krystallisiert aus Methanol in derben, orangefarbenen Prismen vom Schmp. 120—121⁰.

2.645 mg Sbst.: 5.750 mg CO₂, 1.055 mg H₂O. — 3.475 mg Sbst.: 0.230 ccm N (20⁰, 745 mm).

$C_{19}H_{16}O_7N_2$. Ber. C 59.38, H 4.20, N 7.29.

Gef. „ 59.31, „ 4.46, „ 7.56.

Erhitzt man 1 g davon mit 5 ccm Wasser 5 Stdn. auf 130⁰, so wird es zu ω -Cinnamoyl-2.4-dinitro-toluol (VIII) hydrolysiert, braunen Prismen vom Schmp. 152—153⁰ (aus Methanol).

3.230 mg Sbst.: 0.255 ccm N (20⁰, 754 mm).

$C_{18}H_{12}O_5N_2$. Ber. N 8.97. Gef. N 9.13.

Dicinnamoyl-essigsäure-äthylester (VII).

4.4 g Cinnamoyl-essigester werden in 88 ccm Äther gelöst und durch Zugabe von 0.8 g feingepulvertem Natrium-amid in die Natrium-Verbindung übergeführt. Dann versetzt man mit 3.3 g Zimtsäure-chlorid und kocht 3 Stdn. Wenn man das erkaltete Reaktionsgemisch mit verd. Schwefelsäure zerlegt, scheiden sich aus der ätherischen Schicht reichlich gelbe Nadeln von Dicinnamoyl-essigester aus; Ausbeute etwa 4 g. Aus Essigester-Äthanol dünne, kanariengelbe Prismen, Schmp. 129⁰.

0.0894 g Sbst.: 0.2480 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

$C_{22}H_{20}O_4$. Ber. C 75.86, H 5.74. Gef. C 75.66, H 6.10.

Beim Überhitzen mit Wasser (auf 1 g 3 ccm, 6 Stdn. auf 120—130⁰) liefert der Ester das Dicinnamoyl-methan (IX) von Lampe und Milobedzka als gelben, kompakten Klumpen, nach dem Umkrystallisieren aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 142⁰.

Styryl-6-cinnamoyl-3-pyronon-(2.4) (IV).

Wir erhitzen 5 g Cinnamoyl-essigester im Säbelkolben bei etwa 15 mm Druck zum Sieden, so lange noch etwas übergiegt. Dabei destillierte nur ein kleiner Teil als gelbliches Öl, das beim Impfen sogleich erstarrte und sich beim Stehen mit etwas Methanol in große, würfel-ähnliche Krystalle vom Schmp. 46° des Ausgangs-Materials verwandelte (0.6 g). Die Hauptmenge blieb im Kolben zurück als braunes Harz, das, mit Methanol über-gossen, in ein braunes Krystallpulver zerfiel und nach mehrfachem Auskochen mit Methanol bei (158°—)162° schmolz.

0.0793 g Sbst.: 0.2236 g CO₂, 0.0355 g H₂O.
C₂₂H₁₆O₄. Ber. C 76.74, H 4.65. Gef. C 76.69, H 5.01.

B) δ-Phenyl-β-keto-valeriansäure-äthylester (II).

Cinnamoyl-essigester wird in Äthanol gelöst bzw. aufgeschwemmt und wie üblich mit Pd-Katalysator hydriert. Farbloses Öl, Sdp.₁₃ 170—171°. Ausbeute aus 4.4 g etwa 3 g.

2.777 mg Sbst.: 7.255 mg CO₂, 1.835 mg H₂O.
C₁₃H₁₆O₃. Ber. C 70.91, H 7.27. Gef. C 71.27, H 7.39.

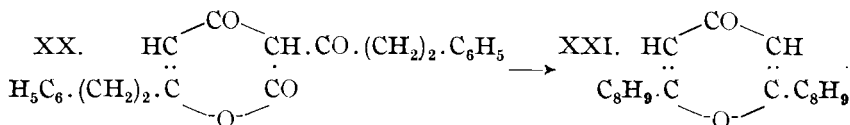
Das 2.4-Dinitrophenyl-hydrazon des Esters krystallisiert aus Methanol in orangefelben Prismen vom Schmp. 78°.

4.174 mg Sbst.: 0.492 ccm N (17°, 760 mm).
C₁₉H₂₀O₆N₄. Ber. N 14.00. Gef. N 13.87.

Der Kolben-Rückstand von der Vakuum-Destillation des Esters wird beim Verreiben mit etwas Äthanol schnell krystallin. Er krystallisiert daraus in prächtig irisierenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 95° und der Zusammensetzung des [ω-Phenyl-äthyl]-6-[dihydro-cinnamoyl]-3-pyronons-(2.4) (XX).

0.1882 g Sbst.: 0.5219 g CO₂, 0.0991 g H₂O.
C₂₂H₂₀O₄. Ber. C 75.86, H 5.74. Gef. C 75.63, H 5.89.

Durch 4-stdg. Erhitzen auf 120° mit der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure haben wir ihn in Di-[ω-phenyl-äthyl]-2.6-pyron-(4) (XXI)



verwandelt, das aus Essigester in farblosen Tafeln vom Schmp. 140° krystallisiert.

[ω-Phenyl-äthyl]-4-oxy-7-cumarin (X).

Aus 2.2 g Dihydro-cinnamoyl-essigester + 1.1 g Resorcin durch 2-stdg. Stehen in 10 ccm konz. Schwefelsäure. Aus Methanol weißes Pulver (unter dem Mikroskop farblose Prismen) vom Schmp. 175—176°.

2.780 mg Sbst.: 7.815 mg CO₂, 1.360 mg H₂O.
C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.69, H 5.26. Gef. C 76.67, H 5.57.

1.6-Diphenyl-1.4-dioxy-hexan-3-carbonsäure-äthylester (XI).

4.4 g Dihydro-cinnamoyl-essigester werden in 66 ccm Äther zunächst mit 0.46 g Na-Draht und dann mit 4 g ω-Brom-acetophenon um-

gesetzt. Das Filtrat vom NaBr hinterläßt beim Verdampfen den Diketo-ester als gelbes Öl, das ohne weitere Reinigung zu den folgenden Versuchen diente:

a) 2 g wurden in 5 ccm Methanol + 5 ccm konz. Ammoniak 24 Stdn. sich selbst überlassen, danach mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde bei vorsichtigem Digerieren mit kaltem Methanol krystallin. Er krystallisierte daraus in farblosen Prismen vom Schmp. 147° und der Zusammensetzung eines Diphenyl-imino-oxo-hexan-carbonsäure-äthylesters.

0.1199 g Sbst.: 0.3289 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 3.625 mg Sbst.: 0.136 ccm N (17°, 759 mm).

C₂₁H₂₃O₃N. Ber. C 74.73, H 6.87, N 4.16.

Gef. „ 74.81, „ 7.13, „ 4.41.

b) 2 g wurden durch halbtägiges Erhitzen (Wasserbad!) mit 2 g Anilin in 15 ccm Eisessig in das *N*-phenylierte Pyrrol-Derivat XII verwandelt, das sich aus seiner Lösung in heißem Methanol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 139—140° absetzte.

0.1217 g Sbst.: 0.3673 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₂₇H₂₅O₂N. Ber. C 82.03, H 6.33. Gef. C 82.24, H 6.62.

δ-Phenyl-α-cinnamoyl-β-oxo-valeriansäure-äthylester,
C₆H₅.CH₂.CH₂.CO.CH(CO.CH:CH.C₆H₅).CO₂C₂H₅.

Aus Phenyl-keto-valeriansäure-ester, Na-Amid und Cinnamoylchlorid nach demselben Verfahren wie Dicinnamoyl-essigester. Der Roh-ester wird über seine Cu-Verbindung, ein hellgrünes Pulver (nach mehrmaligem Auskochen mit Methanol Schmp. 204—205°; Cu ber. 8.34, gef. 7.99) gereinigt und danach aus Petroläther (Sdp. 40°) in gelblichen, zu Drusen vereinigten Prismen vom Schmp. 57° erhalten.

2.800 mg Sbst.: 7.940 mg CO₂, 1.525 mg H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.43, H 6.00. Gef. C 75.21, H 5.93.

Das 1,3-Diketon daraus, 1,7-Diphenyl-3,5-dioxo-Δ¹-hepten (XIII) krystallisiert aus wenig Methanol in feinen, farblosen, bei 84—85° schmelzenden Prismen.

2.615 mg Sbst.: 7.835 mg CO₂, 1.530 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₂. Ber. C 82.01, H 6.47. Gef. C 81.74, H 6.55.

Es liefert ebenfalls eine in den in Betracht kommenden Mitteln sehr schwer lösliche Cu-Verbindung, ein grünes, gegen 200° sich verflüssigendes Pulver.

(C₁₉H₁₇O₂)₂Cu. Ber. Cu 10.29. Gef. Cu 10.09.

C) δ-Phenyl-α-acetyl-β-keto-valeriansäure-äthylester (XIV) und 1-Phenyl-3,5-dioxo-hexan (XVII).

Der Ester XIV, aus 10 g α-Cinnamoyl-acetessigester in 120 ccm Äthanol durch Hydrierung bei Gegenwart von Pd-Kolloid in üblicher Weise gewonnen, bildet ein farbloses Öl vom Sdp._{0.6} 130°.

Seine Cu-Verbindung löst sich in Äther leicht mit tiefblauer Farbe. Aus verd. Methanol krystallisiert sie in feinen, blauen Nadelchen vom Schmp. 136°.

2.575 mg Sbst.: 5.790 mg CO₂, 0.350 mg CuO.

(C₁₅H₁₇O₄)₂Cu. Ber. C 61.46, Cu 10.85. Gef. C 61.34, Cu 10.86.

Erwärmt man 1 g des Esters mit einer Lösung von 0.8 g 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in 25 ccm Methanol + 2 ccm 2-n. Salzsäure kurze Zeit

auf dem Wasserbade, so bildet sich ein gelber, krystalliner Niederschlag, der durch Krystallisation aus Methanol in zwei Bestandteile zerlegt werden kann. Das Hauptprodukt, das Pyrazol XV, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 144–145; Ausbeute etwa 1 g.

0.1244 g Sbst.: 0.2722 g CO₂, 0.0546 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₆N₄. Ber. C 59.43, H 4.71. Gef. C 59.62, H 4.91.

In der Mutterlauge davon findet sich in äußerster geringer Menge ein zweiter Stoff, der in dünnen, farblosen Prismen vom Schmp. 178^o herauskommt. Sein N-Gehalt deutet auf das Pyrazolon XVI.

0.920 mg Sbst.: 0.117 ccm N (21^o, 739 mm).

C₁₉H₁₈O₆N₄. Ber. N 14.07. Gef. N 14.36.

1-Phenyl-3,5-dioxo-hexan (XVII) wird durch katalytische Hydrierung von Cinnamoyl-aceton^{b)} in Methanol als wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 153–155^o erhalten.

0.1129 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.79, H 7.36. Gef. C 75.92, H 7.51.

Löst man 1.9 g davon mit 1.1 g Resorcin in 10 ccm Eisessig und sättigt unter Kühlung mit Chlorwasserstoff, so beginnt nach einiger Zeit das Benzopyryliumchlorid C₁₈H₁₇O₂Cl in gelben, sehr hygroskopischen Krystallen auszufallen. Sie werden abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und, in wenig salzsäurehaltigem Eisessig gelöst, durch festes Eisen(III)-chlorid als Ferris-Komplexsalz gefällt, das aus Eisessig + konz. Salzsäure in braunen, bronze-glänzenden Tafeln vom Schmp. 154^o krystallisiert.

3.130 mg Sbst.: 0.960 mg Cl, 0.530 mg Fe₂O₃.

C₁₈H₁₇O₂Cl, FeCl₃. Ber. Cl 30.67, Fe 11.91. Gef. Cl 30.67, Fe 12.06.

D) [3,4-Methylenedioxy-cinnamoyl]-essigsäure-äthylester (XVIII).
α-[3,4-Methylenedioxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-äthylester (XXII).

19.2 g 3,4-Methylenedioxy-zimtsäure^{c)} werden in einem 500-ccm-Kolben mit 200 ccm Benzol + 30 g Thionylchlorid gekocht, bis die Säure völlig gelöst und die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet ist. Dann werden Benzol und überschüssiges Thionylchlorid bei gelinder Wärme abgesaugt und das krystallisiert zurückbleibende Säure-chlorid^{d)} im gleichen Kolben 6 Stdn. mit einer Aufschwemmung von 15.2 g Na-Acetessigester in 200 ccm Äther erhitzt. Beim Erkalten setzt sich aus dem Gemisch bereits ein Teil des [Methylenedioxy-cinnamoyl]-acetessigesters in gelben Prismen

^{b)} Über seine Darstellung s. Borsche u. Peter, A. 453, 155 [1927]. Aus dem flüssigen Anteil des Rohproduktes haben wir noch etwas Diketon als Cu-Verbindung (aus Benzol dunkelgrüne Prismen vom Schmp. 244^o; für (C₁₂H₁₁O₂)₂ Cu ber. Cu 14.53, gef. 14.32) isolieren können. Der Rest besteht aus Benzal-aceton, das durch seine Eigenschaften und sein Semicarbazon leicht zu identifizieren ist.

^{c)} Methylenedioxy-zimtsäure wird in einer Ausbeute von 95–97% d. Th. erhalten, wenn man ein Gemisch von 25 g Piperonal, 25 g Malonsäure, 27.5 ccm Pyridin und 2.5 ccm Piperidin 2 Stdn. auf dem Wasserbade, dann 1/2 Stde. im Babo-Trichter zu schwachem Sieden erhitzt.

^{d)} Es kann durch Destillation bei 15 mm gereinigt werden (Säbelkolben) und schmilzt danach bei 143^o. Das Säure-amid daraus krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen, bei 183^o schmelzenden Prismen.

ab. Es wird deshalb mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt und filtriert. Die Äther-Schicht des Filtrates hinterläßt beim Abdampfen einen öldurchtränkten Krystallbrei, der abgesaugt, an der Pumpe mit etwas kaltem Methanol ausgewaschen und aus heißem umkrystallisiert wird. Der Ester setzt sich daraus in gelben Prismen vom Schmp. 104° ab; Ausbeute etwa 15 g.

2.550 mg Sbst.: 5.930 mg CO_2 , 1.205 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 63.15, H 5.26. Gef. C 63.32, H 5.26.

Aus dem Filter-Rückstand kann durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol, außer einer weiteren, kleinen Menge [Methylenedioxy-cinnamoyl]-acetessigester und rückgebildeter Methylenedioxy-zimtsäure, ein Stoff vom Schmp. 132° gewonnen werden, der aus wenig Eisessig in gelben Prismen herauskommt. Seiner Zusammensetzung nach könnte in ihm das Methylenedioxy-Derivat des von Borsche und Peter⁸⁾ erwähnten ungesättigten Lacton-esters $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ vorliegen. Wir haben diese Annahme aber noch nicht nachgeprüft.

Die Cu-Verbindung des [Methylenedioxy-cinnamoyl]-acetessigesters wird aus Chloroform durch Methanol als hellgrünes, mikro-krystallines Pulver vom Schmp. 208° gefällt (Cu-Gehalt ber. 9.49, gef. 9.72).

[Methylenedioxy-cinnamoyl]-acetessigester und 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin: 1.5 g des Esters werden, in 10 ccm Methanol aufgeschwemmt, $\frac{1}{4}$ Stde. mit einer Lösung von 1 g Dinitrophenyl-hydrazin in 35 ccm Methanol + 3 ccm 2-n. Salzsäure gekocht. Das Reaktionsprodukt scheidet sich größtenteils bereits in der Wärme ab. Es kann durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol in zwei Stoffe zerlegt werden: Der leichter lösliche bildet dunkelgelbe Nadelchen vom Schmp. 212° und ist eines der beiden möglichen Pyrazole, deren Entstehung die Gleichung: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6 + (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

2.570 mg Sbst.: 5.635 mg CO_2 , 0.920 mg H_2O . — 3.770 mg Sbst.: 0.402 ccm N (22° , 758 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$. Ber. C 56.65, H 3.86, N 12.02.

Gef. „ 56.95, „ 4.00, „ 12.31.

Der schwerer lösliche Stoff krystallisiert aus Chloroform + Methanol oder aus Essigester in ziegelroten Nadelchen vom Schmp. 200° . Er hat die Zusammensetzung eines [Methylenedioxy-cinnamoyl]-aceton-Dinitrophenyl-hydrazons:

2.445 mg Sbst.: 4.920 mg CO_2 , 0.865 mg H_2O . — 3.190 mg Sbst.: 0.382 ccm N (20° , 761 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. C 55.34, H 3.88, N 13.60.

Gef. „ 54.90, „ 3.96, „ 13.97.

[3.4-Methylenedioxy-cinnamoyl]-essigsäure-äthylester (XVIII).

Durch kochende 75-proz. Essigsäure wird der Ester XXII fast ausschließlich unter Rückbildung von Methylenedioxy-zimtsäure gespalten. Dagegen ist uns mit Ammoniak die Ablösung des Acetyls unter folgenden Bedingungen gelungen: 3 g Ausgangs-Material werden unter gelindem Erwärmen in 10 ccm 1-n. Natronlauge gelöst. Die abgekühlte Lösung wird mit Ammoniakgas gesättigt. Sie bleibt dabei klar. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. wird sie mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag mit Äther aufgenommen und aus dem Auszug durch Schütteln mit Cu-Acetat-Lösung die Cu-Ver-

⁸⁾ A. 453, 154 [1927].

bindung des [Methyendioxy-cinnamoyl]-essigesters gefällt. Sie bildet ein dunkelgrünes Pulver, das nach dem Auskochen mit Methanol bei 222° schmilzt. Der daraus in Freiheit gesetzte Ester krystallisiert aus Petroläther in feinen, gelblichen Prismen vom Schmp. 58—60°; Ausbeute etwa 1.5 g.

2.590 mg Sbst.: 6.070 mg CO₂, 1.200 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₆. Ber. C 64.12, H 5.34. Gef. C 63.94, H 5.18.

Sein 2.4-Dinitrophenyl-hydrason setzt sich aus Chloroform + Methanol in roten Prismen vom Schmp. 204° ab.

3.290 mg Sbst.: 0.367 ccm N (18°, 749 mm).

C₂₀H₁₈O₈N₄. Ber. N 12.67. Gef. N 12.92.

δ - [3.4 - Methyendioxy - phenyl] - α - acetyl - β - oxo - valeriansäure - äthylester, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Wir haben den Ester bisher nur als nicht erstarrendes Öl erhalten und ihn deshalb in Form seiner Cu-Verbindung analysiert. Sie krystallisiert aus Chloroform + Methanol in mattblauen, in Büscheln zusammenstehenden Prismen vom Schmp. 173° und löst sich mit tieflauer Farbe in Äther.

2.560 mg Sbst.: 5.365 mg CO₂, 1.245 mg H₂O.

(C₁₀H₁₇O₆)₂Cu. Ber. C 57.01, H 5.05. Gef. C 57.17, H 5.44.

Mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin reagiert der gesättigte Ester unter den oben angegebenen Bedingungen ganz ebenso wie der ungesättigte. Nebeneinander entstehen ein Pyrazol, das bei 175° schmilzt und aus Chloroform + Methanol in glitzernden, dunkelgelben Prismen krystallisiert:

0.1209 g Sbst.: 0.2504 g CO₂, 0.0485 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₆N₄. Ber. C 56.41, H 4.27. Gef. C 56.48, H 4.48,

und ein 1-[Methyendioxy-phenyl]-3.5-dioxo-hexan-Dinitrophenyl-hydrason, aus Methanol bräunlich gelbe Krystalldrusen vom Schmp. 116°:

2.520 mg Sbst.: 5.100 mg CO₂, 1.010 mg H₂O. — 3.780 mg Sbst.: 0.438 ccm N (20°, 766 mm).

C₁₀H₁₈O₇N₄. Ber. C 55.07, H 4.45, N 13.53.

Gef. „ 55.21, „ 4.48, „ 13.50.

C) [α-Phenyl-cinnamoyl]-essigsäure-äthylester (XIX)

(Nach Versuchen von Dr. R. Schiffner).

[α-Phenyl-cinnamoyl]-acetessigester, C₆H₅·CH:C(C₆H₅)·CO·CH(CO·CH₃)·CO₂C₂H₅.

22 g α-Phenyl-zimtsäure werden mit 180 ccm Benzol übergossen und durch Erwärmen mit der gleichen Menge Thionylchlorid in das Chlorid verwandelt, das man durch Eindampfen im Vakuum isoliert. Es wird in 100 ccm Äther gelöst und durch 3-stdg. Erwärmen mit einer Aufschwemmung von 0.1 Mol. Natrium-acetessigester in 150 ccm Äther umgesetzt. Danach zerlegt man mit verd. Schwefelsäure und fällt aus der Äther-Schicht den [α-Phenyl-cinnamoyl]-acetessigester als Cu-Verbindung (Ausbeute etwa 19 g). Sie krystallisiert aus Methanol in hell graugrünen Nadelchen

vom Schmp. 125° (für $(C_{21}H_{19}O_4)_2Cu$ ber. Cu 8.68, gef. 8.65)⁹⁾. Der daraus regenerierte Ester ist bisher flüssig geblieben. Beim Erhitzen mit Wasser (auf 6.7 g 10 ccm; 130°, 6 Stdn.) gibt er in recht guter Ausbeute (etwa 80% d. Th.) das zugehörige 1.3-Diketon, 1.2-Diphenyl-3.5-dioxo- Δ^1 -hexen, $C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, als braunes Öl, das beim Verreiben mit Methanol schnell erstarrt und daraus oder aus Petroläther in dünnen, gelben Prismen vom Schmp. 81° krystallisiert.

2.395 mg Sbst.: 7.160 mg CO₂, 1.265 mg H₂O.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.79, H 6.11. Gef. C 81.53, H 5.91.

[α -Phenyl-cinnamoyl]-essigester.

[Phenyl-cinnamoyl]-acetessigester (13.5 g = 0.04 Mol.) wird mit der 4-fachen Menge 75-proz. Essigsäure einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten fällt der acetyl-freie Ester aus. Er krystallisiert aus Alkohol in gelblichen Prismen, die sich bei 91° verflüssigen; Ausbeute 9.5 g.

0.1341 g Sbst.: 0.3813 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77.52, H 6.17. Gef. C 77.57, H 6.05.

Aus dem Öl, das sich beim Verdünnen der vom Rohprodukt dekan-
tierten Essigsäure absetzt, läßt sich durch Schütteln mit Äther und Cu-Acetat-
Lösung noch etwas Ester als Cu-Verbindung gewinnen. Sie krystallisiert
aus Chloroform-Methanol 1:1 in leuchtend grünen Prismen vom Schmp. 213°
unt. Zers. (für $(C_{19}H_{17}O_3)_2Cu$ ber. Cu 9.78, gef. 9.94).

Die Hydrolyse des Esters führt zum 1.2-Diphenyl-3-oxo-buten,
 $C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, das Goldschmidt und Knöpfer¹⁰⁾, über das
1.2-Diphenyl-3-oxo-chlor-butan hinweg, durch Kondensation von Phenyl-
aceton und Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff erhielten. Sie geben seinen
Schmp. zu 53–54° an. Unser Präparat schmolz nach dem Umlösen aus
Methanol bei 56°.

⁹⁾ Bei einem bisher nicht reproduzierbaren Versuch wurde neben ihr in überwiegender Menge eine andere Verbindung von gleichem Cu-Gehalt (gef. 8.75% Cu) gebildet, die in graublauen Nadelchen ausfiel und bei 185° schmolz. Der Ester daraus lieferte bei der Hydrolyse dasselbe [Phenyl-cinnamoyl]-aceton, wie der aus dem bei 125° schmelzenden Stoff.

¹⁰⁾ Monatsh. Chem. 18, 444 [1897], 19, 406 [1898].