

weilerschreitend, zur Synthese einer hydroxylierten, methoxylierten Zimmtsäure gelangen zu können. Die letztere Verbindung ist vielleicht die dem Coniferylalkohol correspondirende Säure. Eine sich ebenfalls von der Protocatechusäure ableitende Substanz von gleicher Molecularzusammensetzung ist die Ferulasäure, zu der die Kaffeesäure in naher Beziehung steht. Wir werden versuchen, die für diese Verbindungen gefolgerte Constitution¹⁾ auf synthetischem Wege zu controliren.

Aus der Natriumhydrosulfidlösung haben wir von Vanillin absolut freies Acetovanillin bislang nicht erhalten und müssen daher die genaue Charakterisirung dieser Verbindung weiteren Versuchen vorbehalten.

338. Kaeta Ukimori Matsmoto: Ueber Phenyloxycrotonsäure (Zimmtmandelsäure).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLX; vorgetr. in der Sitzung vom 12. Juli von Hrn. Tiemann.)

Schon vor länger als vierzig Jahren hat Winkler²⁾ nachgewiesen, dass bei dem Kochen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure Mandelsäure, d. i. Phenyloxyessigsäure entsteht; zu der nämlichen Zeit hat Liebig³⁾ diese Substanz analysirt und die bei ihrer Bildung vor sich gehende Reaction und besonders den Antheil, welchen die Cyanwasserstoffsäure daran nimmt, in einer Weise interpretirt, welche sich noch bei dem heutigen Stande unserer Wissenschaft als ausreichend erweist. Einer weit späteren Periode angehörende Versuche (von Strecker, Wislicenus und Anderen) haben gezeigt, dass diese Reaction eine allgemeine, auf alle einfachen Aldehyde anwendbare ist, dass also bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf diese Körper stets Oxysäuren der nächst höheren Kohlenstoffreihe erhalten werden. Durch die Auffindung einer intermediären, zwischen dem Aethylaldehyd und der Gährungsmilchsäure stehenden Verbindung des Aldehydcyanhydrats durch Simpson und Gautier⁴⁾, von der man Analoga auch bei anderen Aldehyden in neuerer Zeit mehrfach beobachtet hat, sind selbst die Details der bei der Umwandlung der Aldehyde in Oxysäuren verlaufenden chemischen Prozesse in erwünschtester Weise klar gestellt worden.

Der Verfasser hat nun versucht, die obige Reaction auch auf

¹⁾ Siehe Erlenmeyer, Zeitschrift für Chemie 1866, S. 476 und Hlasi-metz, Ann. Chem. Pharm. CXLII, 228.

²⁾ Winkler, Ann. Chem. Pharm. XVIII, 310.

³⁾ Liebig, Ann. Chem. Pharm. XVIII, 319.

⁴⁾ Simpson und Gautier, Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 254.

einen höher gegliederten Aldehyd der aromatischen Reihe, den Zimmt- oder Phenylallylaldehyd auszudehnen und dabei mit Erfolg den nachstehend beschriebenen Weg eingeschlagen.

Der bei den folgenden Versuchen benutzte Zimmtaldehyd wurde nach Bertagnini's¹⁾ Vorschrift mit Hilfe von Alkalihydrosulfit aus dem käuflichen Zimmtöl im reinen Zustand dargestellt.

Schüttelt man dieses mit dem 3—4fachen Volumen einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Kalium, so tritt sofort eine deutlich bemerkbare Temperaturerhöhung ein und nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallblei. Die ausgeschiedene Verbindung wird durch Filtriren und Abpressen von der Mutterlauge und von dem anhaftenden Oele befreit, an der Luft getrocknet, gepulvert und mit Weingeist gewaschen, bis derselbe nicht mehr gefärbt abläuft.

Bertagnini wendet das primäre Kalium- und nicht das primäre Natriumsalz der schwefligen Säure an, weil die Verbindung des Zimmtaldehyds mit letzterem sich leicht und freiwillig zersetzen soll. Nach den Erfahrungen des Verfassers sind beide Salze für diesen Zweck gleich gut geeignet; aber bei beiden tritt zuweilen ohne äusseren Anlass, unter Umständen, welche auch der Verfasser nicht näher präcisiren können, Zersetzung ein; es empfiehlt sich daher, nachdem die Alkalihydrosulfitverbindung vollständig auskrystallisirt ist, möglichst rasch zu filtriren und abzupressen.

Die auf dem oben beschriebenen Wege gereinigte Verbindung des Zimmtaldehyds mit saurem schwefligsauren Kalium wird behufs Isolirung des Aldehyds in Wasser gelöst und bei gelinder Wärme mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der Zimmtaldehyd scheidet sich dabei als farblose oder wenig gefärbte Oelschicht an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Der Aldehyd wird durch den Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt und durch Schütteln mit ausgekochtem Wasser von den anhaftenden Salzen vollständig befreit.

Ein Theil dieses Aldehyds wird nun in einem geräumigen Kolben mit 100—150 Theilen Wasser, 5—6 Theilen 12procentiger Blausäure und 7—8 Theilen concentrirter Salzsäure gemischt und das Ganze 50—60 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Zu möglichster Vermeidung des stets eintretenden Stossens bringt man in dem Kolben zweckmässig eine Anzahl Capillarglasröhrchen an. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die noch lauwarme Flüssigkeit von unzersetztem öligen Aldehyd durch ein genässtes Filter abfiltrirt.

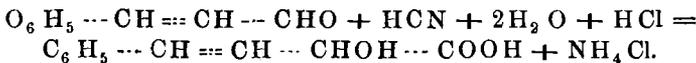
Das Filtrat dampft man zuerst über freiem Feuer, später auf dem Wasserbade bis zur Trockene ab und behandelt die zurückbleibende Masse zur Entfernung von gebildetem Chlorammonium mit wenig kal-

¹⁾ Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. LXXXV, 273.

tem Wasser. Kocht man den Rückstand jetzt mit wenig Wasser aus und filtrirt man die heisse Flüssigkeit rasch von geringen Mengen eines ungelöst bleibenden Oeles, so erhält man eine Lösung, aus welcher sich beim Erkalten schwach gelb gefärbte Krystalle einer neuen Säure absetzen.

Die so dargestellte Verbindung ist allerdings nicht völlig rein, sondern wird stets mit namhaften Mengen gleichzeitig gebildeter Zimmtsäure gemengt erhalten. Die neue Säure unterscheidet sich von der Zimmtsäure wesentlich dadurch, dass sie ein in heissem Wasser lösliches Bleisalz bildet; dieses Verhalten kann man benutzen, um sie von der Zimmtsäure zu trennen und so alsbald in reinem Zustande zu gewinnen. Man verfährt dabei zweckmässig, wie folgt: Die heisse Lösung der vorhin erwähnten unreinen Krystalle wird mit Ammoniak und Bleiacetat in geringem Ueberschuss versetzt. Im Falle ein sehr starker Niederschlag entsteht, fügt man noch etwas heisses Wasser hinzu, erhitzt kurze Zeit zum Sieden und filtrirt. Zimmtsäures Blei und harzige Verunreinigungen bleiben auf dem Filter zurück, während das Bleisalz der neuen Säure im Filtrat enthalten ist. Aus demselben wird das Blei durch Schwefelsäure bei Siedehitze gefällt und das gebildete Bleisulfat durch Filtriren von der nunmehr ganz farblosen Flüssigkeit getrennt. Diese scheidet beim Erkalten, eventuell nach vorherigem Eindampfen, völlig reine Krystalle der neuen Säure ab.

Dieselbe ist nach den damit angestellten Elementaranalysen, wie man erwarten durfte, die von dem Phenylallylaldehyd sich ableitende Oxyssäure und muss Phenylxycrotonsäure oder Zimmtmandelsäure genannt werden. Sie entsteht aus dem Zimmtaldehyd nach der Gleichung:



Die davon gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen führten zu folgenden Zahlen:

Berechnet.		Gefunden.	
		I.	II.
C	67.42	67.36	67.45
H.	5.62	5.69	5.96

Die Phenylxycrotonsäure bildet farblose durchsichtige Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 115⁰ (uncor.) liegt; sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich.

Die Ausbeuten waren stets sehr gering; kaum 4—5 pCt. des angewandten Zimmtaldehyds wurden in der beschriebenen Weise umgewandelt. Auch durch Arbeiten in alkoholischer Lösung oder in zugeschmolzenen Röhren unter Druck und bei höherer Temperatur wurden nicht bessere, ja meist schlechtere Resultate erhalten.

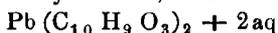
Die Phenylxycrotonsäure ist eine zweiatomige einbasische Säure und bildet wohl charakterisirte Salze, indem das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt wird.

Die Alkalisalze derselben konnten nur in Gestalt leicht zerfliesslicher Krystallmassen erhalten werden. Das Silbersalz scheidet sich als flockiger, weisser, bald braun und schwarz werdender Niederschlag ab, wenn man zu einer Lösung des Natriumsalzes Silbernitrat hinzufügt.

Am besten krystallisiren das Barium- und Bleisalz der Phenylxycrotonsäure. Das erstere wird durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat, Eindampfen und Krystallisirenlassen der dabei resultirenden Lösung in Gestalt schöner Krystalle gewonnen. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches bei 100 – 110° ausgetrieben wird. Eine Bariumbestimmung in dem vollständig getrockneten Salze ergab die folgende Zahl:

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	27.90	27.74.

Das Bleisalz, durch Fällen einer Lösung des Natriumsalzes mit Bleinitrat und Umkrystallisiren des Bleiniederschlags aus heissem Wasser dargestellt, bildet kugelförmig gruppirte, in kaltem Wasser schwer lösliche, ebenfalls Krystallwasser enthaltende Nadeln. Das lufttrockene Salz schmilzt bei 100° zu einer durchsichtigen, glasigen Masse; ich habe daher vorgezogen, die krystallwasserhaltige, durch Auspressen zwischen Papier und Trocknen unter der Luftpumpe vom hygroskopischen Wasser befreite Verbindung zu analysiren und dabei eine Zahl erhalten, welche zu dem Schluss berechtigt, dass das Bleisalz mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, daher nach der Formel:



zusammengesetzt ist.

	Berechnet.	Gefunden.
Pb	34.67	34.97.

Die Phenylxycrotonsäure enthält, wie die Zimmtsäure, in der Seitenkette einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest und muss wie diese durch Addition von 2 Atomen Brom in eine gesättigte Verbindung übergehen. Der Verfasser hat versucht, das Bromadditionsprodukt der Phenylxycrotonsäure darzustellen, indem er sie der Einwirkung stark verdünnter Bromdämpfe aussetzte.

In der That konnte im Anfang des Versuches eine Gewichtszunahme, ohne dass Bromwasserstoffsäure gebildet wurde, also eine directe Bromaddition, constatirt werden; aber in einer späteren Periode wirkte das Brom bislang zu heftig, d. h. auch substituierend unter Bildung von Bromwasserstoffsäure auf Phenylxycrotonsäure ein. Die Versuche nach dieser Richtung sind, da eine nur geringe Menge der fraglichen Säure für dieselben zur Verfügung stand, und neue Mengen nur sehr schwierig zu beschaffen waren, nicht fortgesetzt worden.