

## 426. Th. Zincke und D. v. Hagen: Untersuchungen über den Zimmtaldehyd. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]  
(Eingegangen am 13. August.)

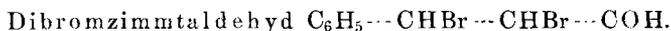
Der Zimmtaldehyd ist trotz des Interesses, welches er verdient, nur in sehr geringem Umfange der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Das Material war bis vor Kurzem zu kostspielig, um es in grösseren Mengen verarbeiten zu können. Seit einiger Zeit wird aber der Zimmtaldehyd synthetisch dargestellt und kommt in ziemlicher Reinheit im Handel vor und schien es uns jetzt geboten, die noch vorhandenen Lücken auszufüllen und den Zimmtaldehyd einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Unsere Versuche betreffen in erster Linie die Umwandlung des Zimmtaldehyds in ein Cinnamoïn; wir hofften, dass es uns gelingen würde, eine ähnliche Reihe von Umsetzungsprodukten aus dem Zimmtaldehyd darzustellen, wie wir sie vom Benzaldehyd kennen.

Wir haben die beim Benzaldehyd gesammelten Erfahrungen zu Grunde gelegt, doch gelang es nicht, ein gut charakterisirtes, dem Benzoin entsprechendes Derivat zu erhalten. Zimmtaldehyd in alkalisch-wässriger Lösung mit Cyankalium zusammengebracht, geht in einen amorphen, gelben, in Alkohol, Essigsäure etc. leicht löslichen Körper über; auf Zusatz von Wasser scheidet er sich aus der cyankaliumhaltigen tiefbraunen Flüssigkeit ab. Durch Lösen in Alkohol, Kochen mit Thierkohle, Ausfällen mit Wasser u. s. w. lässt er sich reinigen, zeigt aber keine Spur von Krystallisation und lässt sich auch in keine krystallisirte Verbindung überführen. Die Zusammensetzung ist nahe derjenigen des Aldehyds.

Gefunden: 80.81 pCt. Kohlenstoff und 6.70 pCt. Wasserstoff, während der Aldehyd 81.80 pCt Kohlenstoff und 6.06 pCt. Wasserstoff enthält.

Die weiteren Versuche beziehen sich auf Additionsprodukte des Zimmtaldehyds und haben wir zunächst die Bromadditionsprodukte untersucht.



Zimmtaldehyd nimmt, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. gelöst, sehr leicht 1 Molekül Brom auf. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Dibromid als weisse krystallinische Masse von eigenthümlichem, zu Thränen reizendem Geruche. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen Nadeln, welche gegen 100° unter Abgabe von Bromwasserstoff schmelzen; auch beim Kochen mit Alkohol oder mit Essigsäure tritt Abspaltung von Bromwasserstoff ein.

Die Lösungen enthalten dann Monobromzimmtaldehyd. Aufbewahren lässt sich das Dibromid nicht, es zerfließt sehr bald unter Abgabe von Bromwasserstoff und Bildung des Monobromaldehyds. Alle Analysen haben in Folge dessen zu wenig Brom ergeben.

	Berechnet	Gefunden
Br	54.79	51.10 pCt.

Mit essigsauerm und benzoësaurem Silber behandelt, ergibt das Dibromid braune, ölige Körper, mit essigsauerm Kali in glatter Reaktion Monobromaldehyd, mit Cyankalium neben viel braunem Oel eine bei 101—102° schmelzende, hübsch krystallisirende Substanz, welche noch nicht untersucht worden ist.

Monobromzimmtaldehyd  $C_6H_5 \text{---} CBr \text{=} CH \cdot COH$ .

Lässt sich am leichtesten aus dem Dibromid durch Einwirkung von essigsauerm Kali darstellen. Man löst Zimmtaldehyd in der 3—4fachen Menge Essigsäure, setzt die nöthige Menge von Brom (auf 10 Theile Aldehyd 12 Theile Brom) hinzu und kocht nach Hinzufügung von etwas mehr als der berechneten Menge von kohlen-sauerm Kali (auf 2 Theile Brom  $\frac{1}{2}$  Molekül  $K_2CO_3$ ) einige Zeit am Rückflusskühler, wobei sich unter schwacher brauner Färbung der Flüssigkeit Bromkalium abscheidet. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Monobromaldehyd aus und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt werden.

Der Monobromzimmtaldehyd zeichnet sich durch Beständigkeit und grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Aus Alkohol werden kompakte Krystalle oder dicke Tafeln erhalten, aus Aether krystallisirt er in grossen, lebhaft glänzenden gut ausgebildeten, monoklinen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 72—73°.

	Berechnet	Gefunden
C	51.13	50.93 pCt.
H	3.33	3.73 »
Br	37.91	37.88 »

Das Brom ist sehr fest gebunden, so dass ein glatter Austausch nicht gelungen ist. Alkoholisches Ammoniak, alkoholisches Kali, Anilin in höherer Temperatur reagiren auf den Aldehyd, die entstehenden Produkte laden aber zu weiterer Untersuchung nicht ein. Brom wird von dem Monobromaldehyd nicht aufgenommen. Charakteristisch für den Monobromaldehyd ist die Phenylhydrazinverbindung. Dieselbe entsteht sehr leicht in schwach angesäuertem alkoholischer Lösung oder auch in essigsaurer Lösung. Sie bildet breite glänzende, gelbe Blätter, welche sich im Licht rasch bräunlich färben; bei 122° färbt sie sich dunkel und schmilzt bei 129—130°.

Die Analyse ergab 9.45 pCt. Stickstoff, während sich für die Formel:  $C_6H_5CBr::CH::CH \cdot N_2H \cdot C_6H_5$  9.30 pCt. berechnen.

Der Monobromzimmtaldehyd entspricht der  $\alpha$ -Bromzimmtsäure und kann deshalb, die Constitution dieser Säure als nachgewiesen angesehen, durch die oben gegebene Formel ausgedrückt werden. Er lässt sich durch Kochen mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in die Säure überführen, doch bleibt stets ein Theil des Aldehyds ganz unverändert.

Die erhaltene Säure krystallisirte aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln und schmolz bei 130—131°.

Nitroderivate des Monobromzimmtaldehyds. Der Monobromzimmtaldehyd lässt sich leicht nitriren und liefert dabei zwei gut charakterisirte isomere Mononitroderivate, welche wir vorläufig als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung unterscheiden wollen. Man trennt sie durch Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol; die  $\alpha$ -Verbindung scheidet sich zuerst aus und muss durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Benzol gereinigt werden. Die  $\beta$ -Verbindung lässt sich durch Abdampfen der alkoholischen Mutterlauge oder Versetzen derselben mit Wasser abscheiden; zur Reinigung krystallisirt man sie aus einem Gemisch von Benzol und Benzin.

Die Nitrirung muss mit Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht bei 0° oder bei noch niedriger Temperatur vorgenommen werden, sonst bilden sich in grösserer Menge ölige Produkte. Nachdem alles in die Salpetersäure eingetragen ist, lässt man noch einige Zeit stehen, erwärmt wohl auch gelinde und giesst dann in kaltes Wasser.

$\alpha$ -Nitrobromzimmtaldehyd



bildet gelbliche, verzweigte Nadelchen oder compactere Krystalle; er schmilzt bei 136°.

	Berechnet		Gefunden
N	5.48	—	31.02 pCt.
Br	31.22	31.11	31.02 »

Mit Phenylhydrazin bildet er eine schön rubinrothe, in Alkohol schwerlösliche, in heisser Essigsäure lösliche Verbindung, welche unter Zersetzung bei 154° schmilzt.

Ausgezeichnet ist die  $\alpha$ -Verbindung durch ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel. In alkoholischer, noch leichter in essigsaurer Lösung wird sie von Zinnchlorür in einen fast schwarzen, krystallinischen Körper verwandelt, welcher das salzsaure Salz einer rothgefärbten Base ist. In ähnlicher Weise wirkt Jodwasserstoffsäure ein; es entsteht das Jodid oder ein Polyjodid der Base. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen, welche sich durch Unlöslichkeit auszeichnen, sind wir noch beschäftigt. Wie es scheint, entsteht bei der Reduktion zunächst

eine leicht lösliche Base, welche ebenfalls charakteristische Salze bildet.

Der  $\beta$ -Nitrobromzimmtaldehyd ist bedeutend leichter löslich als die  $\alpha$ -Verbindung. Aus Benzol-Benzin erhält man ihn in langen, durchsichtigen, gelblichen Nadeln, welche bei  $96 - 97^{\circ}$  schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	5.48	5.72 pCt.

Die Phenylhydrazinverbindung entsteht sehr leicht; sie bildet grosse, goldgelbe, durchsichtige Blättchen, welche bei  $134^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Reduktionsmittel scheinen ebenfalls zur Bildung einer Base zu führen, dieselbe bildet leicht lösliche Salze.

Beide Nitrobromverbindungen werden von übermangansaurem Kali oxydirt und es wird so gelingen, sie in Nitrobenzoësäure resp. in Nitrobromzimmtsäuren überzuführen.

#### 427. W. Roser: Ein Dichinolin aus Benzidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die nachstehenden Beobachtungen über ein aus Benzidin nach der von Skraup gefundenen Methode erhaltenes Dichinolin wurden schon im Sommer 1883 gemacht; die Versuche wurden begonnen, da die Dichinoline einiges Interesse verdienen, wemgleich die sich vom Diphenyl ableitenden in keiner näheren Beziehung zu den Chinaalkaloïden stehen.

Das zu den Versuchen benutzte Benzidin wurde aus Hydrazobenzol dargestellt, welches seinerseits leicht und schnell durch Behandeln von Nitrobenzol mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge (nach Alexejeff Z. 1867, 497) gewonnen wird.

Die Ueberführung des Benzidins in Dichinolin gelingt leicht sowohl bei Verwendung von Dinitrodiphenyl als auch von Nitrobenzol als Oxydationsmittel des Reaktionsgemisches Benzidin, Glycerin und

<sup>1)</sup> Diese Darstellungsmethode ist jedoch nicht empfehlenswerth, da sich dem Dichinolin dann die isomere Base, welche sich vom Diphenylin ableitet, beimischt; diese wird im hiesigen Institut auch Gegenstand einer Untersuchung sein.