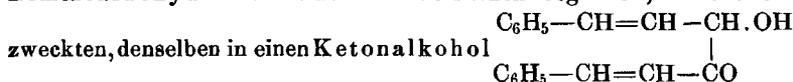


44. A. Naar: Untersuchungen über den Zimmtaldehyd. II.

[Aus dem chem. Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vor einigen Jahren haben Zincke und v. Hagen¹⁾ mit dem Zimmtaldehyd eine Reihe von Versuchen begonnen, welche be-



zweckten, denselben in einen Ketonalkohol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$ und in einen Aldehydalkohol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}.\text{OH}-\text{CH}.\text{OH}-\text{COH}$ überzuführen; sie konnten aber keine dieser Verbindungen erhalten, und später erneuerte Versuche sind ebenfalls erfolglos geblieben²⁾. Die Umwandlung aromatischer Aldehyde in Ketonalkohole unter dem Einfluss von Cyankalium scheint nur dann zu gelingen, wenn COH direct mit dem Benzolrest in Verbindung steht. Die Darstellung des Aldehydalkohols scheiterte an der Zersetzbarkeit des Zimmtaldehyddibromids, welches leicht Bromwasserstoff abspaltet und in ein Monobromderivat übergeht. Dieses letztere haben Zincke und v. Hagen genauer untersucht und durch Darstellung des Phenylhydrazons und der Nitroderivate genügend charakterisirt. Weitere Versuche mit dem Zimmtaldehyd unterblieben aber, da gleichzeitig auch von anderer Seite über denselben gearbeitet wurde³⁾.

Auf Veranlassung von Professor Zincke¹⁾ habe ich die seiner Zeit abgebrochene Untersuchung fortgesetzt, namentlich die der Nitroderivate des Bromzimmtaldehyds und zugleich die Einwirkung von Chlor auf den Aldehyd untersucht. Wie nicht anders zu erwarten war, ist der Verlauf der Reaction derselbe wie bei Anwendung von Brom, man erhält zunächst ein leicht zersetzliches Dichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{COH}$, und aus diesem durch Abspaltung von Salzsäure ein Monochlorderivat, welches in Allem der entsprechenden Bromverbindung gleicht.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1814.

²⁾ Aus dem Ketonalkohol hoffte ich zu einem 5werthigen Ketonalkohol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}.\text{OH}-\text{CH}.\text{OH}-\text{CO}$

, aus dem Dioxyaldehyd zu einem $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}.\text{OH}-\text{CH}.\text{OH}-\text{CH}.\text{OH}$, aus dem Aldehydalkohol gelangen zu können, welche ich mit den Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ vergleichen wollte, um die von mir zuerst ausgesprochene Ansicht (diese Berichte XIII, 641), dass in jenen Zuckerarten Ketonalkohole vorliegen könnten, experimentell zu beweisen. Mit Unrecht citiren verschiedene Lehrbücher, z. B. die von E. v. Meyer, von Bernthsen und von Beilstein, bei Erwähnung der Ketonformel für Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ nicht mich, sondern V. Meyer.

Th. Zincke.

³⁾ Pinner, diese Berichte XVII, 2010. Peine, ebend. XVII, 2109.

Bei der Oxydation liefert es die von Töl zuerst beschriebene α -Chlorzimmtsäure, $C_6H_5CH=CCl-COOH$, ganz ebenso wie das Bromderivat die α -Bromzimmtsäure geliefert hat. Beide Halogenverbindungen des Zimmtaldehyds sind also α -Derivate, und haben Zincke und v. Hagen das Bromderivat auch so bezeichnet. Durch einen Irrthum ist aber in den Formeln das Brom an die β -Stelle gerückt und in Folge dessen der Bromzimmtaldehyd und seine Derivate in Beilstein's Lehrbuch als β -Derivate (Phenyl- β -bromacrolein etc.) beschrieben worden.

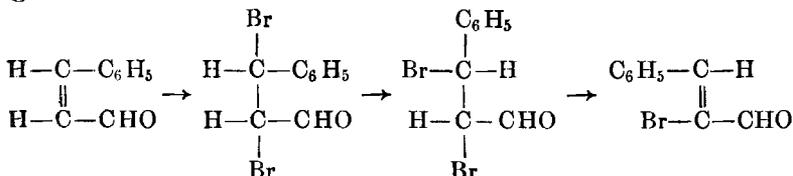
Nach neueren Untersuchungen leiten sich die α - und β -Halogen-derivate der Zimmtsäure von zwei verschiedenen Säuren ab. Schon vor einigen Jahren hat W. Roser ¹⁾ die folgende Tabelle aufgestellt:

Zimmtsäure	Schmelzp. 133°	—
Monobromzimmtsäure . .	» 131°	Schmelzp. 120°
Dibromzimmtsäure . . .	» 139°	» 100°

Dabei wurde auch erwähnt, dass die Isomerie der beiden aus Zimmtsäuredibromid entstehenden Monobromzimmtsäuren nicht durch eine verschiedene Stellung der Halogenatome bedingt sein werde. Die Lücke in der Tabelle ist inzwischen durch die Entdeckung der Isozimmtsäure ausgefüllt, und die Zugehörigkeit der Monobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 120° zu dieser letzteren Säure ist neuerdings durch Erlenmeyer bewiesen. Nach W. Roser findet Indonbildung nur in der Isoreihe statt, in dieser sind daher Phenyl und Carboxyl gleichseitig gebunden anzunehmen.

In welche Reihe gehört nun aber der Zimmtaldehyd, zur Zimmtsäure oder zur Isozimmtsäure?

Die Umwandlung des Zimmtaldehyds in Chlor- resp. Bromzimmtaldehyd verläuft glatt und bei niederen Temperaturen, so dass Umlagerungen ausgeschlossen erscheinen; sie kann, da ein α -Halogenderivat entsteht, in welchem C_6H_5 und CHO an entgegengesetzten Seiten sich befinden, nur durch das folgende Schema ausgedrückt werden:



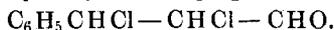
woraus folgen würde, dass in dem Ausgangsproduct, also im Zimmt-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1576.

aldehyd ein Isoderivat vorliegt. — Es lohnt sich wohl, die Berechtigung dieses Schlusses experimentell durch geeignete Oxydation des Zimmtaldehyds zu prüfen.

Zimmtaldehyddichlorid.

(Phenyl- $\alpha\beta$ -dichlorpropionaldehyd).



Man leitet in eine Lösung von 1 Theil Zimmtaldehyd in 3 Theilen Chloroform in der Kälte so lange Chlor ein, bis dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist und lässt dann das Chloroform verdunsten. Es hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche durch Abwaschen mit etwas Benzin und Benzol gereinigt werden kann; dieselbe besitzt einen unangenehmen, zu Thränen reizenden Geruch, löst sich leicht in Alkohol und Aether und zersetzt sich leicht unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

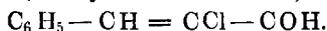
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$	Gefunden
Cl 34.9	32.5 pCt.

Eine genauere Analyse konnte ich auch bei raschem Arbeiten nicht erhalten, da die Abspaltung von Salzsäure sich sofort nach dem Abdunsten des Chloroforms bemerkbar macht.

Bei dieser Zersetzung entsteht natürlich Monochlorzimmtaldehyd, den man aber besser durch Einwirkung von Kaliumacetat darstellt.

α -Monochlorzimmtaldehyd.

(Phenyl- α -chloracroleïn).



Man stellt diese Verbindung am besten so dar, dass man das rohe Zimmtaldehydchlorid in Eisessiglösung mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumacetat einige Zeit am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gefällt, und das ausgefällte Oel in der Kälte stehen gelassen, bis es krystallinisch erstarrt ist, dann presst man aus und krystallisirt aus Aether-Benzin um.

Grosse glänzende, rhombische Krystalle¹⁾ bei 34—36° schmelzend, in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich.

¹⁾ Die krystallographische Untersuchung des α -Chlor und Bromzimmtaldehyds ist von Hrn. Dr. Brauns ausgeführt worden. (N. Jahrb. d. Min. 1891, I.) Die Verbindungen sind isomorph; der Bromzimmtaldehyd ist nicht wie anfangs vermuthet wurde, monoklin.

Berechnet für C_9H_7ClO		Gefunden
C	64.86	64.10 pCt.
H	4.20	4.35 »
Cl	21.32	20.56 »

In seinem Verhalten gleicht der α -Chlorzimmtaldehyd durchaus der correspondirenden Bromverbindung; er giebt wie diese mit Hydroxylamin, mit Phenylhydrazin sowie mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin charakteristische Verbindungen; beim Nitriren entstehen zwei isomere Nitroverbindungen, die Ortho- und die Paranitroverbindung, welche ebenfalls mit den oben angeführten Verbindungen reagiren.

Die zahlreichen auf diese Weise aus dem α -Chlor- und α -Bromzimmtaldehyd dargestellten Verbindungen, habe ich einschliesslich der von Zincke und v. Hagen bereits beschriebenen in der folgenden Tabelle zusammengestellt ¹⁾.

<i>α-Monochlorzimmtaldehyd,</i> Schmp. 34—36°.	<i>α-Monobromzimmtaldehyd,</i> Schmp. 72—73°.
---	--

Aldoxim.

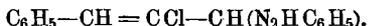


Schmp. 157—159°, leicht löslich in Alkohol, krystallisirt in langen Tafeln.



Schmp. 135—136°, krystallisirt aus warmem Alkohol in perlmutterglänzenden Tafeln.

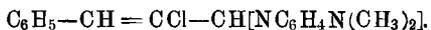
Hydrazon.



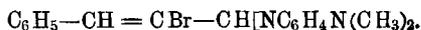
Schmp. 160°, aus Alkohol in schmalen, gelben Blättchen krystallisirt, bräunt sich an der Luft.



Schmp. 129—130°, bildet gelbe, glänzende Blättchen, unbeständig am Licht. (Z. u. v. H.)

Dimethyl-*p*-phenylendiaminderivat.

Schmp. 122—124°, orangegelbe Nadeln aus Alkohol, wird leicht beim Kochen mit Säuren zersetzt.

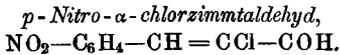


Schmp. 253—255°, gelbe Schuppen, schwer löslich in Alkohol und in Benzol.

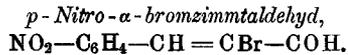
Nitroderivate.

Beim Nitriren von α -Chlor- und α -Bromzimmtaldehyd entstehen gleichzeitig Para- und Orthonitroderivate. Die Nitrierung der Chlorverbindung bietet keine Schwierigkeiten, die der Bromverbindung muss unter 0° vorgenommen werden.

¹⁾ Sämmtliche Verbindungen sind analysirt worden.

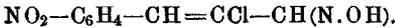


Schmp. 145°, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, krystallisirt in gelblichen Nadelchen, wird durch Aether von dem *o*-Derivat getrennt.

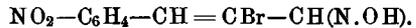


Schmp. 136°, gelbliche Nadelchen, in Alkohol schwerer löslich als das *o*-Derivat. (Z. u. v. H.)

Aldoxim.

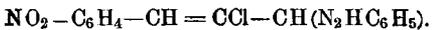


Schmp. 213—215°, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln.

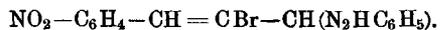


Schmp. 205—207°, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln.

Hydrazon.

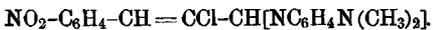


Schmp. 179°, zinnberrothe Blättchen, in Alkohol und Eisessig schwer löslich; beständig gegen Säuren und Alkalien.

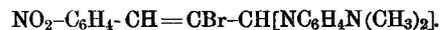


Schmp. 154°, schön rubinrothe Kryställchen, in heisser Essigsäure ziemlich löslich. (Z. u. v. H.)

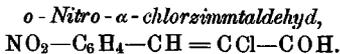
Dimethyl-*p*-phenylendiaminderivat.



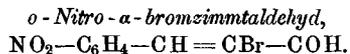
Schmp. 185°, dunkelbraune Nadeln aus Benzol, wird leicht durch Säuren zersetzt.



Schmp. 172—173°, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in broncefarbigen glänzenden Nadeln aus.

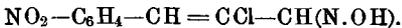


Schmp. 112—113°, gelbliche Nadeln aus Alkohol oder Aether, leichter löslich als das *p*-Derivat.



Schmp. 96—97°, lange, gelbliche Nadeln aus Benzol-Benzin, leichter löslich als die *p*-Verbindung. (Z. u. v. H.)

Aldoxim.

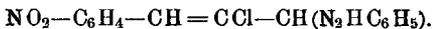


Schmp. 191°, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadelchen.

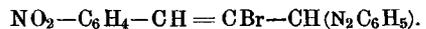


Schmp. 161—162°, gelbe Nadeln aus Alkohol.

Hydrazon.

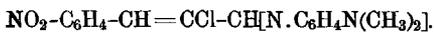


Schmp. 140—141, gelbe, an der Luft sich bräunende Blättchen, aus Eisessig krystallisirbar.

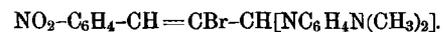


Schmp. 134°, goldgelbe Blättchen aus Eisessig. (Z. u. v. H.)

Dimethyl-*p*-phenylendiaminderivat.



Schmp. 128—130°, rothbraune Prismen aus Aether und Benzin.



Schmp. 172—173°, glänzende, broncefarbige Nadeln.

Wie sich aus obiger Zusammenstellung ergibt, schmelzen die Bromderivate stets niedriger als die Chlorderivate, nur die mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin erhaltenen Derivate, welche nach dem Vorgange von Calm (diese Berichte XVII, 2938) dargestellt wurden, machen eine Ausnahme.

Durch Oxydation können die oben erwähnten Halogenzimmtaldehyde in α -Halogenzimmtsäuren übergeführt werden; die *p*-Nitroderivate ferner durch stärkere Oxydation in *p*-Nitrobenzoësäure, während die *o*-Nitroderivate unter gleichen Verhältnissen völlig zerstört werden; bei der Reduction geben die Nitrohalogenzimmtaldehyde complicirte Verbindungen ¹⁾.

α -Monochlorzimmtsäure.

(Phenyl- α -chloracrylsäure.)



Die Oxydation gelingt am leichtesten in essigsaurer Lösung mit überschüssiger Chromsäure; man erwärmt einige Zeit gelinde, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Wasser um. Die Säure bildet dann weisse, bei 138—139° schmelzende Nadeln.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}_2$		Gefunden
C	59.18	59.04 pCt.
H	3.83	4.04 »

Charakteristisch für die Säure ist das Baryumsalz; es scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn eine Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbaryum versetzt wird; aus heissem Wasser krystallisirt es in glänzenden Blättchen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ClO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

Berechnet		Gefunden
Ba	26.45	26.71 pCt.
H_2O	3.47	3.46 »

Die Säure ist identisch mit der zuerst von Toel ²⁾ aus gechlortem Styrocin, später synthetisch von Plöchl ³⁾ dargestellten Säure; auch von Jutz ⁴⁾ und von Forrer ⁵⁾ ist sie erhalten worden.

¹⁾ Vergl. Zincke und v. Hagen, diese Berichte XVII, 1816. Ich habe die dort erwähnten Versuche fortgesetzt, aber nur constatiren können, dass es sich um hochmoleculare Verbindungen handelt, deren Reinigung grosse Schwierigkeiten bietet.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 70, 7.

³⁾ Diese Berichte, XV, 1945.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 788.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 182.

p-Nitro- α -chlorzimmtsäure.*(p*-Nitrophenyl- α -chloracrylsäure.)

Zuerst von Lipp¹⁾ aus der Nitrophenylchlormilchsäure erhalten; entsteht *p*-Nitrochlorzimmtaldehyd durch Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure; man wendet etwa die gleiche Menge Chromsäure an und erhitzt längere Zeit, fällt mit Wasser, reinigt mit kohlensaurem Natron und krystallisirt aus heissem Wasser um.

Feine, verfilzte Nadelchen, welche bei 219—220° unter Zersetzung schmelzen; in Alkohol leicht löslich (224° Lipp).

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}_4$	Gefunden
C 47.47	47.15 pCt.
H 2.64	3.09 »
Cl 15.60	15.56 »
N 6.15	6.23 »

Oxydirt man den *p*-Nitrochlorzimmtaldehyd mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so erhält man *p*-Nitrobenzoësäure.

o-Nitro- α -chlorzimmtsäure.*(o*-Nitrophenyl- α -chloracrylsäure.)

Wird in derselben Weise wie die *p*-Säure dargestellt, doch muss ein Ueberschuss von Chromsäure vermieden werden.

Krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, bei 201—202° schmelzenden Nadelchen, welche sich in Alkohol leicht lösen.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}_4$	Gefunden
N 6.15	6.36 pCt.

Wendet man zur Oxydation des *o*-Nitrochlorzimmtaldehyds ein Gemisch von Kaliumchromat und Schwefelsäure an, so tritt vollständige Zersetzung ein.

p-Nitro- α -bromzimmtsäure.*(p*-Nitrophenyl- α -bromacrylsäure.)

Diese bereits von C. L. Müller²⁾ dargestellte und untersuchte Säure erhielt ich durch Oxydation des *o*-Nitrobromzimmtaldehyds mit Chromsäure in Eisessiglösung. Aus heissem Wasser krystallisirte die Säure in feinen Nadeln, welche bei 205—206° schmolzen.

Oxydirt man den Aldehyd mit dem Gemisch von Chromat und Schwefelsäure, so entsteht *p*-Nitrobenzoësäure.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2646.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 135.

o-Nitro- α -bromzimmtsäure.

(*o*-Nitrophenyl- α -bromacrylsäure.)

$o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}=\text{CBr-COOH}$.

Wird ebenso dargestellt, wie die entsprechende Chlorverbindung. In heissem Wasser ist sie schwer löslich, sie krystallisirt in feinen, weissen, bei 211—212° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrNO}_4$	Gefunden
N 5.15	5.42 pCt.

Halogenderivate des m-Nitrozimmtaldehyds.

Der *m*-Nitrozimmtaldehyd verhält sich wie Kinkelin ¹⁾ gezeigt hat, gegen Brom genau so wie der Zimmtaldehyd; er addirt 2 Atome Brom und das entstehende Bibromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab unter Bildung von *m*-Nitrobromzimmtaldehyd. Die Stellung des Broms in der Seitenkette kann nach dem oben Gesagten nicht zweifelhaft sein, es wird am α -Kohlenstoff sich befinden.

Ganz ähnlich ist das Verhalten des *m*-Nitrozimmtaldehyds gegen Chlor; in Chloroform gelöst nimmt er leicht Chlor auf, und beim Stehen des entstandenen Additionsproductes mit essigsäurem Kali und Eisessig wird Salzsäure abgespalten und es entsteht die Monochlorverbindung.

m-Nitro- α -chlorzimmtaldehyd.

(*m*-Nitrophenyl- α -chloracrolein.)

$m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}=\text{CCl-COH}$.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben Blättchen, welche bei 112° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}_3$	Gefunden
C 51.06	50.81 pCt.
H 2.93	3.26 »
Cl 16.78	16.53 »

Aldoxim. Schmp. 185—186°; aus Alkohol in schwach gelben Nadelchen.

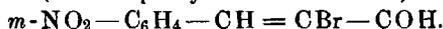
Hydrazon. Schmp. 154—156°; aus Eisessig in hellgelben Schuppen krystallisirend.

Dimethyl-p-phenylendiaminderivat. Schmp. 225—227°; krystallisirt aus Alkohol in braunen, stumpfen Nadelchen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 485.

m-Nitro- α -bromzimtaldehyd.

(*m*-Nitrophenyl- α -chloracrolein.)



Von Kinkelin dargestellt¹⁾.

Aldoxim. Schmp. 199—200; aus Alkohol in hellgelben Nadelchen krystallisierend.

Hydrazon. Schmp. 120; goldgelbe Blättchen aus Alkohol (Kinkelin).

Dimethyl-p-phenylendiaminderivat. Schmp. 145—147°; aus Alkohol in rothbraunen Prismen krystallisierend.

m-Nitrochlorzimmtsäure.

(*m*-Nitrophenyl- α -chloracrylsäure.)



Lässt sich in derselben Weise darstellen, wie die isomere *p*- und *o*-Verbindung. Krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, verfilzten Nadelchen, welche bei 205—207° schmelzen.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}_4$	Gefunden
C	47.47	47.31 pCt.
H	2.64	2.87 »
N	6.15	6.33 »

m-Nitro- α -bromzimmtsäure.

(*m*-Nitrophenyl- α -bromacrylsäure.)



Aus dem zugehörigen Aldehyd durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung dargestellt. Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen verfilzten Nadelchen, welche bei 211—213° schmelzen.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}_4$	Gefunden
N	5.14	5.36 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 485.