

her. Der Körper krystallisirt leicht aus Alkohol und Eisessig, ist wenig löslich in Wasser und schmilzt bei 121° C.

| | | |
|---|---------|------------|
| $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ | Theorie | Gefunden |
| C | 27.22 | 26.89 pCt. |
| H | 3.02 | 2.63 » |
| N | 5.29 | 5.13 » |

Leider wurde ich durch Berufsgeschäfte abgehalten, diese Arbeit zu vollenden, und hoffe in nächster Zeit über die Resultate der genaueren Untersuchung dieser Reaction und der sich dabei bildenden Verbindungen, deren Eigenschaften, Umsetzungsproducte und Beziehungen berichten zu können.

Berlin, im Mai 1891.

Chemisch-technische Versuchsanstalt Dr. Moscheles.

290. Fr. Heusler: Ueber das Verhalten des Zimmtaldehyds gegen saure schweflige Alkalien.

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Verhalten des Zimmtaldehyds gegen saure schweflige Alkalien ist im Jahre 1852 von Bertagnini¹⁾ untersucht worden. Derselbe beobachtete die Bildung einer festen Doppelverbindung beim Schütteln von Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali; die Untersuchung dieser Verbindung zeigte ihm »Erscheinungen, die ein besonderes Interesse zu haben schienen«; sein Versprechen, »bald auf den Gegenstand wieder zurückzukommen«, scheint indessen Bertagnini nicht eingelöst zu haben.

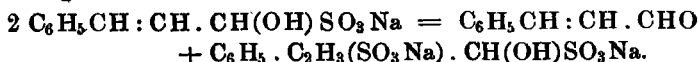
Dass das Verhalten des Zimmtaldehyds gegen Alkalibisulfit ein aussergewöhnliches ist, wurde bestätigt durch Beobachtungen, welche die Herren Bertram und Gildemeister im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Leipzig machten. Dieselben fanden, dass Zimmtaldehyd von einer siedenden Lösung von saurem schwefligsaurem Natron unter Bildung eines leichtlöslichen Salzes aufgenommen wird, und gründeten auf diese Reaction eine Methode zur Bestimmung des Zimmtaldehydgehalts im Cassiaöl²⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 85, 271.

²⁾ »Handelsberichte« von Schimmel & Co., April 1890, 12.

Der freundlichen Aufforderung meines Freundes E. Gildemeister Folge leistend, habe ich zur Aufklärung der in Rede stehenden Reaction einige Versuche angestellt, deren Resultate im Folgenden kurz mitgetheilt sein mögen.

Schüttelt man Zimmtaldehyd mit kalten concentrirten Lösungen von saurem schwefligsaurem Kali bzw. Natron, so scheiden sich alsbald die schon von Bertagnini beobachteten Additionsproducte aus. Kocht man die letzteren mit Wasser, so erfolgt eine Reaction nach der Gleichung:



Die auf diesem Wege darstellbaren Salze der sulfozimmtaldehyde schwefligen Säure erhält man in bequemerer Weise und in quantitativer Ausbeute, wenn man zu einer heissen concentrirten Lösung von 2 Molekülen Alkalibisulfit 1 Molekül Zimmtaldehyd zufügt; der Zimmtaldehyd löst sich in wenigen Minuten auf und beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein Krystallbrei, welcher auf Thon getrocknet und aus Wasser umkrystallisirt wird.

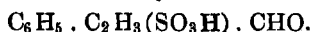
Zur Analyse wurde das in derben Nadeln krystallisirende Kalisalz der Sulfozimmtaldehydschwefligen Säure benutzt; dasselbe hat lufttrocken die Zusammensetzung:



- 1) 0.2022 g gaben 0.0880 g SO_4K_2 .
- 2) 0.2838 g gaben 0.1222 g SO_4K_2 .
- 3) 0.1252 g gaben nach vorherigem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.1479 g SO_4Ba .
- 4) 0.1965 g verloren bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure 0.0187 g Wasser.

| Berechnet | | Gefunden | | | |
|--|-------|----------|-------|-------|--------|
| für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}(\text{SO}_3\text{K})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | | 1. | 2. | 3. | 4. |
| K | 19.16 | 19.54 | 19.33 | — | — pCt. |
| S | 15.70 | — | — | 16.22 | — „ |
| H_2O | 9.03 | — | — | — | 9.51 „ |

Die bezeichneten Salze regeneriren bei der trockenen Destillation sowie beim Kochen mit Natronlauge Zimmtaldehyd. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht schweflige Säure und in Lösung befindet sich die Zimmtaldehydsulfonsäure



Die Charakterisirung der letzteren gelingt unschwer durch Behandlung der abgekühlten und mit Natriumacetat versetzten Lösung mit essigsäurem Phenylhydrazin (2 Mol.). Die Lösung gesteht nach

kurzer Zeit zu einem Brei gelblichen Krystallblätter, welche abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 165—166° unter Zersetzung schmelzen. Die ausgeführten Analysen zeigen, dass das Phenylhydrazinsalz der Zimmtaldehydrazonsulfonsäure vorliegt.

- 1) 0.1770 g gaben mit Soda und Salpeter geschmolzen 0.1065 g Baryumsulfat.
- 2) 0.2038 g gaben 0.1234 g Baryumsulfat.
- 3) 0.1138 g gaben 0.0630 g Wasser und 0.2568 g Kohlensäure.
- 4) 0.1716 g gaben 0.0934 g Wasser und 0.3839 g Kohlensäure.
- 5) 0.2179 g gaben 25.9 ccm Stickstoff bei 13° und 751 mm.

| | Berechnet für $C_{21}H_{24}N_4SO_3$ | Gefunden | | | | | pCt. |
|---|--|----------|------|-------|-------|-------|------|
| | | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | |
| C | 61.12 | — | — | 61.54 | 61.01 | — | |
| H | 5.84 | — | — | 6.16 | 6.06 | — | » |
| S | 7.77 | 8.27 | 8.32 | — | — | — | » |
| N | 13.62 | — | — | — | — | 13.87 | » |

Kocht man den Körper mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich ein Oel aus. Beim Ansäuern der Reactionsflüssigkeit trat der Geruch nach schwefliger Säure auf und es ging ein Theil des ausgeschiedenen Oels, der sich bei näherer Untersuchung als Phenylhydrazin erwies, in Lösung. Der Rest erstarrte zu einer festen, gelb gefärbten Masse, welche aus Alkohol, dann nochmals aus Eisessig umkrystallisirt, durch Schmelzpunkt und Analyse als das Hydrazon des Zimmtaldehyds erkannt wurde.

0.1086 g gaben 0.0688 g Wasser und 0.3225 g Kohlensäure.

| | Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 81.03 | 80.99 pCt. |
| H | 6.32 | 7.05 » |

Zum Schlusse möge noch auf die vollkommene Analogie hingewiesen werden, welche stattfindet in dem Verhalten des Zimmtaldehyds und des Acroleins¹⁾ gegenüber sauren schwefligsauren Alkalien.

¹⁾ Max Müller, diese Berichte VI, 1441.