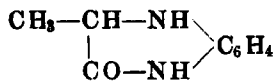


Das entsprechende Methyltetrahydroketoquinolin,



erhielt ich nach einigen missglückten Versuchen in derselben Weise mittelst des *o*-Phenylendiaminchlorhydrats. Schmelzpunkt 177°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>
N	17.06	17.28 pCt.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 141. C. Liebermann und A. Hartmann: Ueber die Condensationen der Zimmt- und Allozimmtsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Unsere vor Kurzem mitgetheilte Untersuchung<sup>1)</sup> über die Condensationen, welche die Zimmt- und Allozimmtsäure mit Phenol und Resorcin eingehen, haben wir etwas weiter in der Absicht fortgesetzt, die Ausdehnungsfähigkeit dieser Reaction zu prüfen. Dies sollte namentlich auch in der Richtung geschehen, ob die Zimmtsäuren, ähnlich wie das Styrol in den Versuchen von Krämer und Spilker<sup>2)</sup> auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen condensirbar seien. Es hat sich herausgestellt, dass auch nach dieser Richtung die Zimmtsäuren eine sehr grosse Reactionsfähigkeit besitzen. Leider wurden die Ergebnisse vielfach durch die geringe Krystallisationsfähigkeit der Reactionsproducte erschwert und beeinträchtigt. Wir begnügen uns daher hier vorläufig mit denjenigen Angaben, welche auf die Vervollständigung des Bildes der Reaction Bezug haben.

Die Condensationen der Zimmtsäure mit Phenolen verlaufen übrigens nicht blos, wie in der vorigen Abhandlung, gegensätzlich zu denen der Allozimmtsäure, angegeben wurde bei erhöhter, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man der Reaction nur die genügende Zeit lässt. Nach mehreren Monaten gaben Zimmtsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 2582.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3169 und 3269.

und Phenol dasselbe Phenylhydrokumarin<sup>1)</sup>, welches mit der Allozimmtsäure in wenigen Tagen entsteht.

Oxyphenylhydrokumarin (Phenylhydro umbelliferon),  $C_{15}H_{12}O_3$ , aus Zimmtsäure und Resorcin verhielt sich gleichfalls wie das entsprechende Product aus der Allozimmtsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$
C	75.09	75.00 pCt.
H	5.39	5.00 »

Aus wenig Benzol mehrmals umkrystallisirt schmilzt es bei 135°.

Ein isomeres Oxyphenylhydrokumarin  $C_{15}H_{12}O_3$  entsteht, wenn man Allozimmtsäure ebenso mit Brenzkatechin behandelt wie in unserer früheren Abhandlung mit Resorcin und das Product in gleicher Weise isolirt. Die Oxyphenylhydrokumarine sind zwar an sich in Soda löslich, gehen aber aus ätherischer Lösung beim Schütteln mit Sodalösung nur schwer in diese über, und können so von den gleichzeitig vorhandenen Säuren getrennt werden. Das Oxyphenylhydrokumarin ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei 133°.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$
C	75.43	75.00 pCt.
H	5.30	5.00 »

Ein drittes isomeres Oxphenylhydrokumarin wurde auf unsere Veranlassung von Hrn. Dr. Fühner aus Zimmtsäure und Hydrochinon dargestellt. 5 g Zimmtsäure und 5 g Hydrochinon wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und eine Mischung von 2 ccm Eis-

<sup>1)</sup> Dass das so entstehende Phenylhydrokumarin nicht etwa der gleich zusammengesetzte Zimmtsäurephenylester, sondern eine davon ganz verschiedene Verbindung ist, lässt sich sehr schön durch das verschiedene Verhalten beider Verbindungen gegen Brom in Schwefelkohlenstoff nachweisen. Während der Zimmtsäurephenylester dabei mit 1 Mol. Brom fast ohne jede Bromwasserstoffbildung, unter sehr schneller Entfärbung des Broms, Zimmtsäurephenylesterdibromid, eine aus Schwefelkohlenstoff oder Alkohol in schönen bei 127° schmelzenden Nadeln krystallisierende Verbindung bildet:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7Br_2O_2 \cdot C_6H_5$
Br	41.54	41.67 pCt.

entfärbt das Phenylhydrokumarin unter denselben Bedingungen 1 Mol. Brom nur sehr langsam, und unter sehr starker Bromwasserstoffentwicklung. Dabei entsteht eine aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Verbindung, während in der Mutterlauge viel unkrystallisierbare harzige Substanz verbleibt. Die Krystalle schmelzen bei 117° und sind Monobromphenylhydrokumarin.

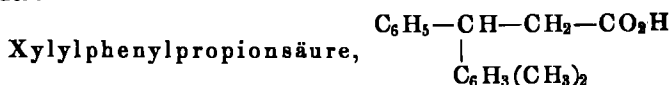
	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}BrO_2$
C	58.71	59.41 pCt.
H	4.17	3.63 «
Br	26.74	26.40 «

essig und 7 ccm conc. Schwefelsäure zugefügt; dann wurde 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, im Uebrigen für die Trennung und Reindarstellung wie früher verfahren. Das indifferente Product krystallisirte aus Benzol in hübschen Nadeln, die bei 133° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
C	75.03	75.00 pCt.
H	5.47	5.00 »

Die Substanz ist auch in heissem Wasser schwer löslich, mit Eisenchlorid gab ihre wässrige Lösung keine Reaction auf Hydrochinon; in verdünnten Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe.

Etwa gleichzeitig entstandene Condensationssäuren konnten bei den Condensationen mit den Dioxybenzolen wegen der Schwierigkeit ihrer Trennung von der Zimmtsäure bisher nicht rein gewonnen werden.



Zu dieser Verbindung condensiren sich Xylol und Zimmtsäure, wie Dr. Fühner für uns feststellte, ganz nach demselben Schema, wie Xylol und Styrol in den oben erwähnten Versuchen von Krämer und Spilker.

Zu 5 g Zimmtsäure, die in 100 g Metaxylol gelöst waren, wurden langsam 5 g Schwefelsäure zutropft, wobei sich jeder Tropfen Schwefelsäure mit einem gelblichen Niederschlag umhüllte. Hierauf wurde 4 Stunden auf dem Wasserbad schwach erhitzt und dann das Xylol im Dampfstrom abgetrieben. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen und letzterer Lösung die Säure durch Schütteln mit Ammoniumcarbonatlösung entzogen. Aus letzterer wurde nun die Condensationssäure frei gemacht und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers blieb sie als ein zähes Harz zurück, das erst nach tagelangem Trocknen bei 90° zu einer beim Erkalten kolophoniumharten Masse wurde. Sie löst sich beim Erwärmen schon in sehr kleinen Mengen Benzol auf, krystallinisch konnte sie aber auch so nicht erhalten werden.

Die Analyse der sehr schwer verbrennlichen Substanz ergab:

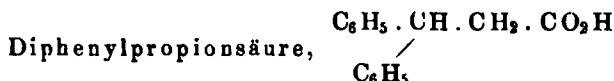
	Gefunden			Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	I.	II.	III.	
C	79.92	80.02	79.73	80.31 pCt.
H	6.79	6.72	6.71	7.08 »

Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure fällt Chlorcalcium das Kalksalz in amorphen weissen Flocken aus, die sich bei 120° zu einem weissen zerreiblichen Pulver trocknen lassen.

	Gefunden		Ber. für (C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca
	I.	II.	
Ca	7.79	7.53	7.38 pCt.

Allozimmtsäure giebt die nämliche Säure, aber aus der tagelang ausgetrockneten Säure liess sich beim Wiederauflösen in wenig Benzol eine kleine Menge einer zweiten Säure isoliren, welche durch Lösen in Alkohol und nachträglichen Wasserzusatz leicht gereinigt werden kann. Sie fällt dabei zuerst als Milch, die sich aber bei einigem Stehen unter Abscheidung hübscher weisser Nadeln klärt, welche gegen  $220^{\circ}$  schmelzen. In Soda gelöst reducirt sie Kaliumpermanganat nicht.

Die Zimmtsäuren condensiren sich nicht allein mit Xylol, sondern auch mit anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, speciell auch mit Benzol, welches letztere sich nach Krämer und Spilker's Versuchen mit Styrol nicht mehr condensirt. Man erreicht das Ziel am besten, wenn man von der Allozimmtsäure ausgeht, da die mit der Zimmtsäure erhaltenen Producte sehr harzig und schwierig zu reinigen sind.



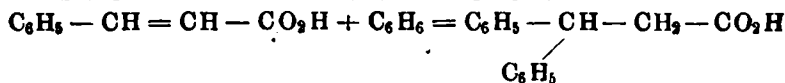
4 g Allozimmtsäure wurden in 80 g Benzol gelöst und 4 g concentrirte Schwefelsäure sehr langsam hinzugegeben; hierauf wurde 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgehobene Benzol enthielt nun eine Säure, welche schon beim Abdestilliren des Benzols krystallisirte. Ausbeute 4 g. Die Verbindung wurde zunächst mit wässriger Sodalösung behandelt, wobei eine trübe Lösung entstand, die mit Aether sorgfältig ausgeschüttelt wurde. Die wieder freigemachte Säure wurde dann in Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder gefällt. Sie fällt dabei in hübschen milchweissen Nadelchen. Nochmals durch Alkohol in derselben Weise oder durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin unter eventueller Beseitigung eines ersten noch etwas harzigen Anschusses gereinigt, schmilzt sie nicht ganz scharf bei  $145^{\circ}$ . Die Substanz enthält weder Zimmt- noch Allozimmtsäure mehr, da ihre Lösung in Soda Kaliumpermanganat nicht reducirt. Ihre Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$
	I.	II.	
C	78.92	79.58	79.64 pCt.
H	6.52	6.31	6.19 >

Das Kalksalz ist in Wasser löslich und krystallisirt beim Eindampfen in feinen Nadeln:

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ca}$
Ca	8.52	8.14 pCt.

Die Säure entsteht daher nach dem Schema:



Von den bisher bekannten, abweichend constituirten Diphenylpropionsäuren ist diese Säure verschieden.

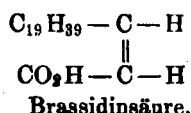
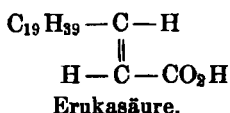
In der Schwefelsäureschicht befand sich noch eine weitere, harzige und daher noch nicht näher untersuchte Substanz.

Organisches Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 142. A. Holt: Zur Stereochemie der Erukasäure und Brassidinsäure (II.)

(Eing. am 17. März.)

In Uebereinstimmung mit der Theorie von J. Wislicenus haben die Versuche von Haussknecht<sup>1)</sup> und mir<sup>2)</sup> den leichten Uebergang der Dihalogenadditionsproducte der Erukasäure in Behenolsäure bei der Einwirkung von alkoholischem Kali dargethan, und dadurch eine weitere Stütze für die Anschauung geliefert, dass der Erukasäure und Brassidinsäure folgende Raumformeln zukommen:



Ist diese Formulirung richtig, so sollte man von der Behenolsäure<sup>3)</sup> aus durch Umwandlung der dreifachen Bindung mittels Addition in die zweifache zur Brassidinsäure und deren Derivaten (nicht zur Erukasäure und deren Substitutionsproducten) gelangen. Diese Schlussfolgerung bestätigen die folgenden, durch Addition von Wasserstoff und Bromwasserstoffsäure an Behenolsäure erhaltenen Resultate.

#### Verhalten der Behenolsäure gegen nascirenden Wasserstoff.

Natriumamalgam wirkt auch bei achtstündigem Kochen auf eine absolut alkoholische Lösung der Behenolsäure nicht ein, ebenso wenig Natrium in siedender absolut alkoholischer Lösung. Man erhält lediglich unveränderte Behenolsäure in einer Ausbente von 90 bis 95 pCt. zurück. Analysirt wurde die mit Natrium behandelte Probe.

<sup>1)</sup> Haussknecht, Ann. Chem. Pharm. 143, 40.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 4128.

<sup>3)</sup> Vergl. Friedrichs, Ann. Chem. Pharm. 219, 322 u. 370. (Tetrolsäure.)