

308. C. Liebermann und A. Hartmann: Zur Condensation der Zimmtsäure mit Kohlenwasserstoffen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juni von Hrn. C. Liebermann.)

Gelegentlich unserer früheren Mittheilung¹⁾ über die Condensation der Zimmtsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen hatten wir hervorgehoben, dass diese Condensation, namentlich für das Benzol am besten mit der Allozimmtsäure verlaufe. Um dieses kostbare Material zu schonen, haben wir uns bemüht Verhältnisse zu ermitteln, unter denen sich auch mit der gewöhnlichen Zimmtsäure gut arbeiten lässt.

Dies Ziel haben wir auch erreicht, und zugleich einen weiteren Einblick in die Condensation der Zimmtsäure gewonnen.

Wir wollen hier zunächst über einen Versuch berichten, der feststellen sollte, welchen Einfluss gegenüber der bisher benutzten höchst vorsichtigen, eine energischere Einwirkung des Condensationsmittels (Schwefelsäure) auf die Reaction von (gewöhnlicher) Zimmtsäure und Benzol haben möchte. Zu dem Zweck wurden je 25 g Zimmtsäure mit 50 g Benzol und 125 g engl. Schwefelsäure ohne Abkühlung gemischt und unter öfterem Umschütteln solange auf dem Wasserbade (bei etwa 50°) erwärmt, bis alle Zimmtsäure verändert war. Man erkennt diesen Punkt leicht daran, dass eine kleine Probe der Mischung, mit Sodalösung übersättigt und abgekühlt, Kaliumpermanganatlösung in der Kälte nicht mehr sofort reducirt. Dieser Zustand war nach etwa 1—2 Stunden unter deutlich sichtbarem Schwinden der Benzolschicht eingetreten. Das Ganze wurde hierauf in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die vom Aether aufgenommene Substanzmenge beträgt etwa $\frac{2}{3}$ vom Gewicht der angewendeten Zimmtsäure. Der Rest der Zimmtsäure geht bei dieser Anordnung des Versuchs in Sulfosäuren über²⁾. Diese Sulfosäuren haben wir nicht eingehender untersucht, sondern uns damit begnügt festzustellen, dass sie grossentheils nicht mehr der Zimmtsäure, sondern bereits dem Condensationsproduct der letzteren mit Benzol, der Diphenylpropionsäure, angehören, indem sie, in bekannter Weise isolirt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220° Diphenylpropionsäure abspalten, welche mit der früher (l. c.) beschriebenen, durch ihre Eigenschaften und die Analyse:

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ O ₂
C	79.33	79.64 pCt.
H	6.75	6.19 »

¹⁾ Diese Berichte XXV, 957.

²⁾ Betreffs thunlichster Vermeidung dieser Verluste siehe weiter unten.

identificirt wurde. Das Auftreten dieser Sulfosäure kann nicht überraschen, da wir festgestellt haben, dass Diphenylpropionsäure sich mit concentrirter Schwefelsäure sehr leicht sulfurirt.

Die die Gesamtheit der nichtsulfurirten Producte enthaltende Aetherbenzolschicht hinterliess beim Abdestilliren eine gelbliche halb-feste Masse. Diese wurde mit Sodalösung ausgekocht, in welcher sich die Säuren lösten, während ein indifferentes Product ungelöst blieb. Letzteres bildete ein halbzähes Oel, das sich schlecht abfiltriren liess und daher mit Aether aufgenommen wurde, bei dessen Verdunstung es als allmählich erstarrende Krystallmasse zurückblieb. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Wasserzusatz wurde sie in schönen glasglänzenden farblosen Nadeln krystallisirt erhalten 25 g Zimmtsäure lieferten bei obigem Verfahren 3—4 g dieser Substanz.

Die aus der zuvor ausgeätherten Sodalösung freigemachten und wieder ausgeätherten Säuren hinterblieben beim Abdestilliren des Aethers als eine krystallinische, aber etwas zähe Masse von ungefähr dem halben Gewicht der angewendeten Zimmtsäure. Rührt man sie vorsichtig mit wenig Aether an, so geht das Meiste in Lösung, und es bleibt nur wenig — etwa 15 pCt. — einer in Aether schwer löslichen Säure zurück. Letztere lässt sich leicht durch erneutes Auskochen mit Aether, und durch schliessliches Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in dem sie gleichfalls, im Gegensatz zur Diphenylpropionsäure, schwer löslich ist, reinigen.

Die Hauptmenge der Säuren, welche sich im Aether befindet, reinigt man am besten, indem man etwas einer nicht weiter untersuchten schmierigen Säure, welche ihnen anhaftet, dadurch entfernt, dass man ihre ätherische Lösung mit unzureichenden kleinen Mengen Sodalösung ausschüttelt. Dies wird solange fortgesetzt, bis eine Probe der Aetherlösung beim Verdampfen rein krystallinische Substanz hinterlässt. In die Sodalösung geht dabei ausser Schmierien auch etwas durch die letzteren in Aether löslich gewordene ätherunlösliche Säure ein, die später leicht, wie oben, gereinigt werden kann. Die durch Abdunsten des so gereinigten Gesamtäthers erhaltene Säure wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder auch durch einmalige Hindurchführung durch ihr Kalksalz leicht schön weiss krystallisirt und völlig rein erhalten.

Die ätherlösliche Säure erwies sich ihrem ganzen Verhalten nach als identisch mit der von uns früher aus Alloximmtsäure gewonnenen:

Diphenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5)CH_2 \cdot CO_2H$, sodass wir ihrer Beschreibung nur wenig hinzuzufügen haben. Der Schmelzpunkt, den wir zuerst wie früher zu 145° beobachteten, stieg bei der weitest getriebenen Reinigung auf 149° , welches demnach wohl der richtige Schmelzpunkt der Säure sein dürfte. Die Säure erscheint vollständig einheitlich.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$
C	79.45	79.65 pCt.
H	6.23	6.19 »

Das ziemlich leicht lösliche Kalksalz ergab:

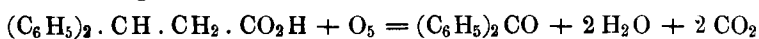
	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ca$
Ca	8.32	8.14 pCt.

Das als schwerer weisser lichtbeständiger Niederschlag fallende Silbersalz gab:

	Gefunden	Ber. $C_{15}H_{13}O_2Ag$
Ag	32.33 32.57	32.43 pCt.

Da diese Säure, welche den Hauptbestandtheil der Zimmtsäure-Benzolcondensation ausmacht, sich demnach jetzt leicht in grösserem Maassstabe darstellen lässt, versuchten wir noch ihre Constitution als β, β -Diphenylpropionsäure, welcher wir bisher aus mehr theoretischen Gründen den Vorzug vor der Auffassung als β, α -Diphenylpropionsäure gegeben hatten, experimentell zu begründen. Dies erreicht man leicht durch Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat indem hierbei Benzophenon entsteht. Zu dem Zweck lässt man zu der in etwas Alkalicarbonat gelösten Säure, welche sich in einem Kolben am absteigenden Kühler befindet, langsam etwa 5 procentige Permanganatlösung tropfen, während gleichzeitig ein eingeleiteter Strom von Wasserdampf das gebildete Benzophenon in die Vorlage übertreibt. Dasselbst sammelt es sich in Form kleiner bald erstarrender Oeltröpfchen an.

Die Ausbeute an Benzophenon ist recht bedeutend, wenn sie auch der Gleichung:



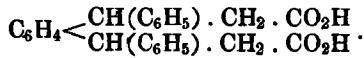
nicht ganz entspricht, da immer gleichzeitig Benzoëssäure zu ungefähr gleichen Theilen entsteht.

Das so erhaltene Benzophenon schmolz richtig bei 48° und siedete bei 305° (corr.), das Destillat erstarrte auf Zusatz eines Krystallsplitterchens von Benzophenon vollständig. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}O$
C	85.46	85.71 pCt.
H	5.66	5.50 »

Ausserdem stellten wir zur Identificirung des so gewonnenen Benzophenons dessen Oxim und Hydrazon dar und überzeugten uns, dass die Eigenschaften dieser Verbindungen mit den über sie vorhandenen Angaben vollständig übereinstimmten. Benzophenon kann bei der Oxydation nur aus der $\beta\beta$ -Diphenylpropionsäure, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entstehen, während die $\alpha\beta$ -Verbindung, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$, Dehydrobenzoïn oder Benzil geben müsste.

Phenylendiphenyldipropionsäure,



Die unter den Condensationsproducten der Zimmtsäure mit Benzol erwähnte, in Aether unlösliche Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nadelchen und zeigt einen sehr hohen Schmelzpunkt, der für die reine Säure bei 235° lag. Kaliumpermanganat reducirt ihre Lösung in Soda nicht alsbald. Aus den analytischen Bestimmungen ergibt sich für sie die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$
C	76.46	76.48	77.00 pCt.
H	6.07	6.09	5.89 %

Das Calcium- und Baryumsalz sind mässig löslich, so dass z. B. eine concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes mit Calciumchlorid einen Niederschlag giebt, während eine verdünntere Lösung dies nicht thut.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der Säure mit reinem Baryumcarbonat und Eindampfen des Filtrats bis zur Krystallhaut dargestellt. Allmählich krystallisirt dann ein Salz in feinen Nadelchen aus, welches 7 Moleküle Krystallwasser enthält. Das Krystallwasser verliert es grösstentheils schon im Luftpumpenexsiccator, vollständig bei 105°.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ba} + 7\text{H}_2\text{O}$
H_2O	19.82		19.84 pCt.

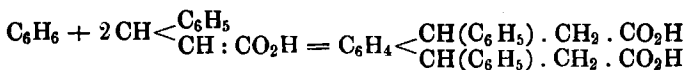
im entwässerten Salz:

Ba	26.78	26.84	26.91 pCt.
----	-------	-------	------------

Das Silbersalz fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes als weisses Pulver:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ag}_2$
Ag	36.72		36.73 pCt.

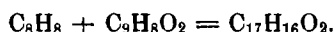
Die Entstehung der Phenylendiphenyldipropionsäure erklärt sich leicht durch eine weitergehende Condensation eines Molekül Diphenylpropionsäure mit 1 Molekül Zimmtsäure oder anders ausgedrückt so, dass ein Molekül Benzol sich nicht zu einem sondern zu 2 Molekülen Zimmtsäure addirt:



Aehnlich wie das Benzol condensirt sich nach Versuchen, die Herr stud. Karsten in meinem Laboratorium in Angriff genommen hat, auch das Toluol mit Zimmtsäure.

Wahrscheinlich ist auf eine ähnliche Condensation auch die Bildung der Distyrensäure $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$, welche E. Erdmann¹⁾ bei der

Einwirkung von Schwefelsäure auf Zimmtsäure erhielt, zurückzuführen. Schon Erdmann nimmt als möglich an, dass dabei ein Molekül Zimmtsäure mit einem Molekül aus dieser Säure abgespaltenem Styrol zusammengetreten sei:



Ein Versuch, Distyrensäure direct aus Zimmtsäure und Benzol darzustellen, hat uns übrigens das gewünschte Resultat nicht ergeben.

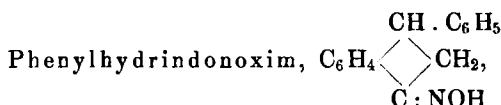


Es bleibt jetzt noch das indifferente Product zu besprechen, welches, wie oben berichtet, aus der Zimmtsäure-Benzolcondensation hervorgeht. Diese Substanz ist auch in warmen Alkalilösungen unlöslich. Sehr leicht löst sie sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Sie schmilzt bei 78°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{12}O$.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{12}O$
C	86.43	86.47	86.54 pCt.
H	5.92	5.87	5.77 »

Dass die Verbindung entsprechend der oben angenommenen Formel ein Keton ist, zeigen folgende Derivate.

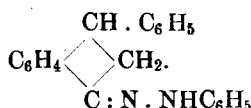


wird durch Kochen des Phenylhydrindons mit etwas überschüssigem Hydroxylaminsalz im achtfachen Gewicht 95 procentigen Alkohols erhalten. Nach einigen Stunden erstarrt die Masse beim Erkalten zu hübschen Nadeln. In Alkohol gelöst geben sie bei Wasserzusatz eine Milch, die sich bald in Krystalle verwandelt, die bei 141° schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{13}NO$
C	79.93		80.72 pCt.
H	6.14		5.83 »
N	5.83		6.28 »

Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich. In Alkalien ist dieselbe löslich, Fehling'sche Lösung reducirt sie auch beim Aufkochen nicht. Rauchende Salzsäure spaltet dagegen Hydroxylamin ab. Ein isomeres Oxim war in der Substanz nicht aufzufinden.

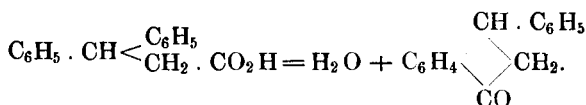
Phenylhydrazon des Phenylhydrindons,



Erwärmt man 1 g Phenylhydrindon in soviel Alkohol, dass eine wässrige Lösung von 0.8 g salzsaurem Phenylhydrazin und 0.4 g Natriumacetat keinen bleibenden Niederschlag hervorruft, einige Stunden auf dem Wasserbad, so scheidet sich das Hydrazon in gelblichen Krystallen aus, die bei 130° schmelzen. Sie sind in Alkali unlöslich und reduciren Fehling'sche Lösung erst nach langem Kochen theilweise. Aus Alkohol umkrystallisirt ergaben sie:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$
C	85.24	84.63	84.57 pCt.
H	6.33	6.31	6.05 >
N	9.34	—	9.38 >

Das Phenylhydrindon bildet sich demnach aus der in der Zimmtsäure-Benzolcondensation entstandenen Diphenylpropionsäure durch die wasserentziehende Kraft der concentrirten Schwefelsäure:



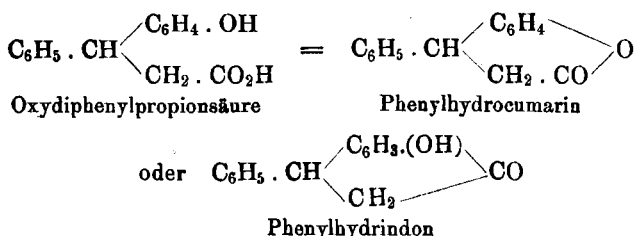
Dementsprechend entsteht diese Verbindung nicht oder nur in minimaler Ausbeute, sobald man die Condensation mit einer durch etwas Wasser oder Eisessig geschwächten Schwefelsäure ausführt, obwohl diese noch die Condensation zu Diphenylpropionsäure hervorruft. Handelt es sich dagegen nicht darum, Phenylhydrindon, sondern eine möglichst gute Ausbeute an Diphenylpropionsäure zu erzielen, so wendet man deshalb mit etwa 10 pCt. Wasser verdünnte englische Schwefelsäure für die Condensation an. Hierbei ist der Verlust durch Bildung von Sulfo Säuren (s. o.) selbstverständlich viel geringer als bei Anwendung der oben benutzten Reactionsverhältnisse. Auch unter diesen Verhältnissen bildet sich noch gleichzeitig etwas Phenylendiphenyldipropionsäure.

Aus der Klasse des Hydrindons ist bereits eine grössere Anzahl von Verbindungen durch die Arbeiten von Roser, König, Zincke u. A. bekannt. Namentlich aber haben v. Miller und Rhode¹⁾ zahlreiche Verbindungen dieser Gruppe durch Wasserentziehung aus substituirten Hydrozimmtsäuren dargestellt. v. Miller und Rhode kommen dabei zu der Ansicht, dass die Ringschliessung nur dann stattfindet, wenn die betreffende Hydrozimmtsäure im Benzolkern (wo-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1888.

möglich in der Metastellung) substituiert ist, oder ein Alkyl am α -Kohlenstoff der Seitenkette enthält. Dass die letztere Bedingung indessen nicht immer zuzutreffen braucht, zeigt die obige Bildung des Phenylhydrindons, welches in ganz analoger Weise, aber aus einer β -Phenylhydrozimmtsäure entsteht.

Diese leichte Bildung des fünfgliedrigen Hydrindonrings regte die Frage an, ob nicht vielleicht auch die in der früheren Arbeit¹⁾ von uns erhaltenen indifferenten Condensationsproducte der Zimmtsäure mit Phenol und den drei Dioxybenzolen, welche wir als Phenylhydrocumarin resp. Phenylhydrocumarine bezeichnet haben, als Oxy- resp. Dioxyphenylhydrindone aufzufassen seien, d. h. ob sich hier der Ring vielleicht nicht wie damals angenommen sechsgliedrig, sondern gleichfalls fünfgliedrig, schliesse:



Diese Frage ist insofern nicht uninteressant, als sie auf das grössere Bestreben bei geeigneter Gelegenheit den einen oder den anderen Ring zu bilden, Licht werfen könnte.

Dass unsere frühere Bezeichnung der mit dem Phenolen erhaltenen Condensationsproducte richtig ist, ergibt sich indessen auch schon aus dem Umstand, dass das von uns beschriebene Phenylhydrocumarin in Alkalien unlöslich ist, während es darin löslich sein sollte, wenn es ein Phenylhydrohydrindon wäre. Ferner hat v. Pechmann²⁾ bei einer der obigen nahe verwandten Synthese, nämlich der Reaction des Benzoylessigäthers mit Resorcin eine Verbindung erhalten, welche er als Phenylhydrocumarin (Phenylumbelliferon) auffasst, und zwar mit vollem Recht, sowohl wegen der Art ihrer Synthese als auch weil die entsprechende Synthese mit dem Acetylessigäther die ganze Reihe der Cumarine liefert. Es erschien uns daher angezeigt, zu versuchen, unsere Phenylhydrocumarine zu den Pechmann'schen Verbindungen in Beziehung zu setzen. War unsere frühere Anschauung richtig, so musste unser Phenylhydrocumarin aus Resorcin und Zimmtsäure die Hydroverbindung zu Pechmann's Phenylumbelliferon sein.

Der Versuch hat diese Ansicht bestätigt. Das β -Phenylumbelliferon v. Pechmann's, nach dessen Vorschrift dargestellt, wurde in

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2582 und XXV, 957.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2126.

alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natriumamalgam 2 Tage bei etwa 50—60° stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des vom Quecksilber abgegossenen Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Salzsäure gefällt. Hierbei schlug sich ein Oel nieder, das in Alkohol aufgenommen wurde. Eine Probe der Lösung mit Wasser versetzt fiel zwar milchig, schied aber nach einem Tage einzelne Kryställchen aus. Mittels dieser gelang es leicht, die Hauptmasse aus Alkohol durch vorsichtigen Wasserzusatz krystallinisch zu fällen. Die auf Porzellan abgetropften Krystalle liessen sich nun leicht umkrystallisiren, und gaben dabei seideglänzende, farblose Nadeln, welche bei 137° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
C	74.77	75.00 pCt.
H	5.21	5.00 »

Genau dieselben Eigenschaften zeigte beim directen Vergleich unser früheres gleich zusammengesetztes Oxyphenylhydrocumarin. Beide Verbindungen sind demnach identisch.

Hieraus folgt, dass die Zimmtsäure mit Phenolen sich zu den sechsgliedrigen Kernen der Cumarine condensiren lässt. In der That sind einige derartige Fälle complicirter Art auch schon längere Zeit bekannt. Das durch die Condensation von Zimmtsäure mit Gallussäure entstehende Styrogallol von Jacobsen und Julius¹⁾ ist nämlich nach den Ermittlungen von Kostanecki's²⁾ ein Dioxyanthracumarin, und mit anderen Oxybenzoësäuren bildet die Zimmtsäure ähnliche Anthracumarine.

Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen bildet die Zimmtsäure nach dem vorstehend Mitgetheilten die fünfgliedrigen Hydrindonringe. Auch mit Phenylhydrazin bildet sie nach Knorr³⁾ und zwar die fünfgliedrigen Pyrazolonringe. Zimmtsäure erweist sich daher, auch ganz abgesehen von ihren *o*-Amidverbindungen als eine zur Ringbildung ganz hervorragend befähigte Säure.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2588

²⁾ Diese Berichte XX, 3137.

³⁾ Diese Berichte XX, 1107.