

131. **Rudolf Müller: Beiträge zur Kenntniss der
 α -Phenylzimmtsäure.**

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1889, mitgetheilt von
Hrn. J. Wislicenus.

(Eingegangen am 13. März.)

Die α -Phenylzimmtsäure, $C_6H_5CH:C(C_6H_5).CO.OH$, ist zuerst von Oglialoro¹⁾ nach dem Verfahren Perkin's durch Condensation von Bittermandelöl mit phenylessigsaurem Natrium beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellt worden. Ihren Methylester bereitete dann Cabella²⁾ und verband ihn mit einem Molekül Brom; Victor Meyer³⁾ erhielt ihr Nitril. Die Säure selbst wird als in langen Nadeln von 169—170° Schmelzpunkt krystallisirend, der Methylester in ähnlichen Formen von 77—78° Schmelzpunkt beschrieben. Ich habe die Säure neuerdings untersucht, um die an ihr und ihren Derivaten etwa hervortretenden geometrischen Isomerien aufzufinden.

Die Darstellung der α -Phenylzimmtsäure nach Oglialoro bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten; anstatt der sehr umständlichen Reinigung durch Vermittelung des Baryumsalzes wurde aber später das viel schneller zum Ziele führende Umkrystallisiren aus Ligoïn angewendet. In ihrer 15fachen Menge Ligoïns löst sich die rohe Säure bei 10 Minuten langem Sieden auf und scheidet sich beim Erkalten schnell und schliesslich fast vollständig in feinen weissen Nadelchen wieder aus. Bei ein- bis zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens wird der Schmelzpunkt constant. Er liegt 2—3° höher als von Oglialoro angegeben, bei 172°, und ist ganz scharf. Die Ausbeute betrug, auf die Menge des angewendeten phenylessigsauren Natriums berechnet, 90 pCt. von der theoretischen Menge, ist also ausgezeichnet gut.

Die Ligoïnmutterlauge hinterlässt beim Verdampfen etwa ein Zehntel des Gewichtes des Rohproductes an einer gefärbten weichen, aber krystallinischen Masse, welche von Barytwasser oder Sodalösung grösstentheils aufgenommen wird. Durch Ansäuern der filtrirten basischen Flüssigkeiten wird eine krystallinische Säure gefällt, welche ebenfalls die bei 172° schmelzende α -Phenylzimmtsäure ist.

Bei der Analyse gaben verschiedene Präparate stets zur Formel $C_{15}H_{12}O_2$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente:	C 80.36,	H 5.36,
Gef. « «	80.13, 80.18,	« 5.51, 5.43.

Der in Soda unlösliche Theil des Ligoïn-Rückstandes liess sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und bildete farblose schimmernde

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 1878, 429. ²⁾ Gazz. chim. Ital. 1884, 114.

³⁾ Diese Berichte 21, 355, 356 Anmerkung.

Blättchen von 124° Schmelzpunkt, welche auch durch die Elementaranalyse sich als Stilben auswiesen.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₂.

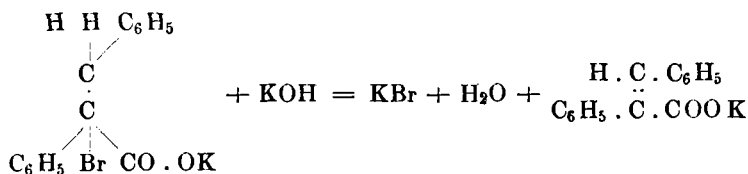
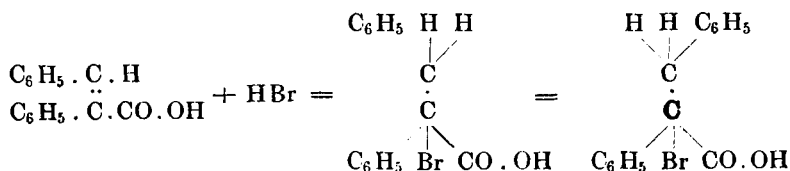
Procente: C 93.33, H 6.67.

Gef. « « 93.04, « 6.75.

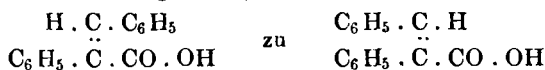
Während der Synthese zerfällt daher bereits ein kleiner Theil der α -Phenylzimmtsäure in Kohlensäure und Stilben. Die Ausbeute an letzterem betrug etwa 2 pCt. vom Gewichte der Rohsäure.

Da niemals auch nur die geringste Andeutung von der Anwesenheit einer anderen, als der scharf bei 172° schmelzenden Säure vorhanden war, auch nicht wenn das Umkrystallisiren des Rohproductes durch Lösen in wenig Aether, Zusatz von etwas Ligroin und Verdunsten des ersteren über Schwefelsäure geschah, so war entweder nur ein einziges Product entstanden, oder die Säure von 172° Schmelzpunkt musste eine bestimmte Molecularverbindung geometrisch isomerer Modificationen sein. Auch die letztere Annahme war auszuschliessen, als grössere Mengen der Säure in ihr Natrium- oder Baryumsalz verwandelt und deren Lösungen durch langsames Verdunsten fractionirt krystallisirt wurden. Alle Krystallausscheidungen, die erste wie die letzte, gaben beim Ansäuern nur die bei 172° schmelzende Säure. Letztere entsteht demnach sicher bei der während der Synthese einzuhaltenden Temperatur von etwa 150° nur in einer einzigen Configuration.

Bromwasserstoff- α -phenylzimmtsäure. Um womöglich zur zweiten geometrischen Isomeren zu gelangen, wurden verschiedene Wege, zunächst der der Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff, eingeschlagen. Die Vorgänge konnten hier möglicherweise wenigstens zum Theil nach dem Schema:



stattfinden oder in analoger Folge aus



führen.

α -Phenylzimmtsäure wird durch bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Selbst nach achttägigem Zusammenstehen erhält man nur die bromfreie, bei 172° schmelzende Säure. Auch längeres Erhitzen des Gemenges im verschlossenen Rohre liefert absolut kein bromhaltiges Product, dagegen bildet sich ein solches bei 125°. Man findet dann nach dem Erkalten die Phenylzimmtsäure in eine gelbbraune Masse verwandelt, welche an Ligroïn eine geringe Menge brauner, schmieriger Substanz abgibt und zu einer farblosen Krystallmasse wird, welche in Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus bei langsamem Verdunsten in verfilzten, zarten Nadeln anschiesst, deren constanter Schmelzpunkt bei 185° liegt. Die Resultate der Analyse führen zur Formel des erwarteten Additionsproductes.

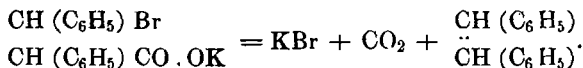
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}BrO_2$.

Ber. Procente: C 59.02, H 4.26, Br 26.23,
Gef. » » 59.07, 59.25, » 4.07, 4.43, » 26.18.

Wird die in Weingeist gelöste Säure mit alkoholischer Kalilösung neutralisirt, so findet bei der geringsten Erwärmung lebhaftere Kohlen-säureentwicklung statt, während sich fein pulveriges Bromkalium aus-scheidet. Auch bei gewöhnlicher Temperatur geht diese Zersetzung, nur langsamer, vor sich. Erwärmt man nach dem Aufhören der sichtbaren Gasentwicklung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so hinter-lässt die filtrirte Lösung beim Verdunsten eine blätterige, noch etwas bräunlich gefärbte Krystallmasse, welche sich in Aether bis auf eine sehr geringe Menge Bromkalium löst und nach dem Umkrystallisiren bei 124° schmilzt. Sie besteht aus Stilben, $C_{14}H_{12}$:

Analyse: Ber. Procente: C 93.33, H 6.67.
Gef. » » 93.29, » 6.67.

Neben diesem und Bromkalium ist keinerlei anderes Product, namentlich auch kein Salz einer organischen Säure, zu finden. Eine α -Brom- α -Phenylhydrozimmtsäure, die allein durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu einer isomeren α -Phenylzimmtsäure führen könnte, entsteht daher bei der Bromwasserstoffanlagerung nicht, sondern ledig-lich die β -Brom- α -Phenylhydrozimmtsäure, deren Alkalisalz äusserst leicht in normaler Weise in Brommetall, Kohlensäure und unge-sättigten Kohlenwasserstoff zerfällt:



Die nun versuchte Addition von Brom an α -Phenylzimmt-säure ist mir trotz vielfach abgeänderter Versuche nicht gelungen. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt die bei 172° schmelzende Säure voll-kommen unverändert, wenn man sie in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung mit 1 Mol. Brom auch für längere Zeit zusammen-lässt und schliesslich Lösungsmittel und Halogen abdunstet. Auch

beim Erwärmen findet keine Addition statt. Als die Ingredienzen in Chloroformlösung im verschlossenen Rohre drei Tage lang im Wasserbade erhitzt worden waren, liess sich keinerlei Entfärbung beobachten. Nach dem Abdunsten blieb unveränderte bromfreie α -Phenylzimmtsäure zurück, der eine kleine Menge einer zähen, in Chloroform nur sehr schwer löslichen Schmiere beigemischt war.

Ich schritt infolgedessen zur Herstellung des Bromadditionsproductes des Methylesters der α -Phenylzimmtsäure, welches schon von Cabella gemacht worden war. Zunächst wurde die bei 172° schmelzende Säure in Methylalkohol gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisirte der Methylester beim Verdunsten in prachtvollen, grossen, weichen farblosen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt ich wie Cabella bei $77-78^{\circ}$ fand, und die auch durch die Analyse sich als rein erwiesen.

Da die Addition von Brom, wie ebenfalls Cabella bereits beobachtete, bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht stattfindet, liess ich zu einer im lauen Wasserbade am Rückflusskühler in ganz schwachem Sieden gehaltenen Lösung von Brom in Chloroform allmählich die Chloroformlösung von genau 1 Mol. des Methylesters hinzutreten. Bromwasserstoffentwicklung macht sich nur dann bemerkbar, wenn die Erhitzung von aussen zu stark erfolgt oder die Menge des Lösungsmittels zu gering ist. Die bald entfärbte Flüssigkeit lässt man in offener Schale an warmem Orte verdunsten, am besten, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Aether hinzugeibt. Man erhält so schöne derbe Tafeln, die in allen Lösungsmitteln — Chloroform ausgenommen — schwer löslich sind. Den constanten Schmelzpunkt fand ich einige Grade höher als Cabella ($106-108^{\circ}$) und scharf bei 111° .

Die Ausbeute belief sich auf mehr als 85, bei der letzten Darstellung sogar auf 95 pCt. der Theorie. Die Analyse zeigte die Reinheit der Verbindung $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$.

Analyse: $C_{16}H_{14}Br_2O_2$.

Procente: C 48,24, H 3,52, Br 40,20.

Gef. » » 48,21, » 3,59, » 40,42.

Wird 1 Mol. des α -Phenylzimmtsäuremethylesterdibromürs in warmer alkoholischer Lösung mit 1 Mol. alkoholischer Kalilösung vermischt, so scheidet sich sofort Bromkalium ab und in ganz kurzer Zeit ist der Vorgang vollendet. Die filtrirte weingeistige Lösung liess beim Verdunsten stets noch gewisse Mengen des unveränderten Dibromüresters krystallisiren, bald aber folgten weisse, büschelförmig verwachsene Nadeln. Dieselben sind in Weingeist und Aether ausserordentlich leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 70° . Die Analyse führte zur Zusammensetzung eines Monobromphenylzimmtsäuremethylen-

esters, der nach Entstehungsweise und Verhalten nur der β -Brom- α -Phenylzimmtsäuremethyleter, $C_6H_5 \cdot CBr : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot OCH_3$, sein kann.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_2$.

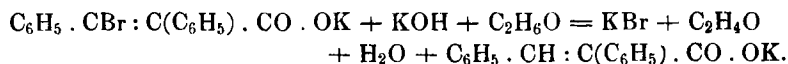
Procente: C 60.57, H 4.10 Br 25.24.

Gef. » » 60.36, 60.79, » 4.12, 4.13, » 25.25.

Nebenbei entsteht eine geringe Menge eines dicken, bromhaltigen, mit Wasserdämpfen schwer flüchtigen Oels, welches ohne Zweifel ein Monobromstilben ist.

Durch Verseifung des Methylesters mit alkoholischer Kalilösung suchte ich zur freien β -Brom- α -Phenylzimmtsäure zu gelangen. Da bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung stattfand, so wurde auf dem Wasserbade erwärmt, der Alkohol abgedunstet und die wässrige Lösung mit Salzsäure gefällt. Der reichliche krystallinische Niederschlag war auffälligerweise bromfrei, hatte ganz die Eigenschaften der α -Phenylzimmtsäure und schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 172° .

Die Analyse bestätigte, dass bei der Verseifung des gebromten Esters gleichzeitig durch die alkoholische Kalilösung Brom herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt wird:



Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

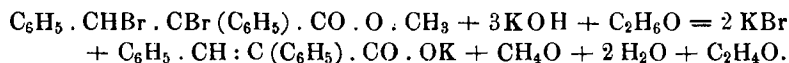
Procente: C 80.36, H 5.36.

Gef. » » 80.18, » 5.50.

Der Methylester dieser Säure schmolz ebenfalls wieder bei 77° bis 78° und sein Dibromür bei 111° .

Wurde das bei 111° schmelzende α -Phenylzimmtsäuremethylesterdibromür von vorn herein mit 3 Mol. Kali in alkoholischer Lösung erwärmt, so entstand sofort das Kaliumsalz der α -Phenylzimmtsäure, welche in beschriebener Weise gereinigt, bei 172° schmolz und dann analysenrein war:

Analyse: Gef. Procente: C 80.06, H 5.57.



Schliesslich wurde noch der Versuch gemacht, in dem β -Brom- α -Phenylzimmtsäuremethylester das Bromatom durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung zu ersetzen. Es gelang dies leicht, wenn die verdünnte alkoholische Lösung des Esters mit etwas Essigsäure und viel Zinkstaub einige (6—8) Stunden gekocht wurde. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher durch Umkrystallisiren in den bei 77 — 78° schmelzenden Nadeln des gewöhnlichen α -Phenylzimmtsäuremethylesters erhalten wurde:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$.

Procente: C 80.67, H 5.88.

Gef. » » 80.54, » 5.90.

und beim Verseifen mit alkoholischer Kalilösung abermals das Salz der gewöhnlichen α -Phenylzimmtsäure gab, welche, wie gewöhnlich abgeschieden, nach dem Umkrystallisiren bei 172° schmolz und analysenrein war:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.36, H 5.86.

Gef. » » 80.29, » 5.43.

Wie oben erwähnt, war bei der Behandlung des Dibromürs des α -Phenylzimmtsäuremethylesters mit 1 Mol. Kali neben dem β -Brom- α -Phenylzimmtsäuremethylester ein bromhaltiges Oel gewonnen worden, welches dem Bromstilben sehr ähnlich war. Die Bildung dieses Körpers wird wesentlich dadurch erschwert, dass bei der Verseifung des Esters nicht sowohl das Salz der Dibrom- α -Phenylhydrozimmtsäure, als vielmehr zunächst hauptsächlich der β -Brom- α -Phenylzimmtsäuremethylester entsteht.

Dagegen war Aussicht vorhanden, durch Zusatz von Brom zu einem Salze der α -Phenylzimmtsäure das Salz des Dibromürs darzustellen, welches nun leicht in Bromkalium, Kohlensäure und Bromstilben zerfallen konnte.

Sättigt man Wasser bei $40-45^\circ$ durch α -phenylzimmtsaures Natrium, so verschwindet eingetropftes Brom fast augenblicklich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, indem sich die Lösung milchig trübt. Wenn genau 1 Mol. Halogen zugefügt ist, ist auch der Process beendet. Beim Durchschütteln der erkalteten Flüssigkeit mit Aether geht das ausgeschiedene Oel in diesen über und hinterbleibt, nachdem mit geglühter Potasche getrocknet worden ist, als ganz schwach gefärbtes dickliches Liquidum, welches ohne weitere Reinigung die Zusammensetzung des Bromstilbens besitzt:

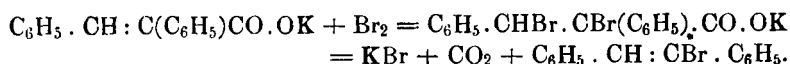
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}Br$.

Procente: C 64.86, H 4.25, Br 30.89.

Gef. » » 64.90, » 4.30, » 30.60.

Nach längerem Stehen krystallisirte es in Prismen, die nach dem Trockenpressen zwischen Fliesspapier zwischen 22 und 25° schmolzen.

Der Vorgang entspricht in der That der Gleichung



Die Auffindung geometrischer Isomerie bei der α -Phenylzimmtsäure auf den eingeschlagenen Wegen ist bisher nicht geglückt. Möglicheweise werden weitere Versuche, die in Angriff genommen

sind, das Ziel erreichen lassen. Jedenfalls wird gerade bei dieser, zwei Phenylgruppen enthaltenden ungesättigten Säure die eine Modification äusserst unbeständig sein — mehr noch als die von Liebermann entdeckte »Allo-Zimmtsäure«! Ist es bisher doch auch nicht gelungen, das zweite Stilben darzustellen.

132. H. Hosaeus: Zur Kenntniss der β -Oxynaphtoessäure vom Schmp. 216°.

(Eingegangen am 14. März.)

Die β -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216° entsteht bei der Einwirkung von Kohlensäure auf β -Naphtolnatrium oder besser noch β -Naphtolkalium unter Druck bei 230° nach dem Verfahren von Schmitt. Sie wurde bereits früher¹⁾ von Harmsen durch Ueberleiten von Kohlensäure über β -Naphtolnatrium erhalten. Ihre Constitution ist bis jetzt wenig aufgeklärt und der Zweck der vorliegenden Arbeit ist einen Beitrag zur Kenntniss derselben zu liefern. Das sehr schöne und reine Material wurde von der chemischen Fabrik Dr. v. Heiden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, in der liebenswürdigsten Weise zur Verfügung gestellt, wofür der Verfasser an dieser Stelle seinen Dank auszusprechen sich gestattet.

Um zunächst zu entscheiden, ob die Carboxylgruppe sich in α - oder β -Stellung befindet, wurde die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die β -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216° studirt. Es war zu hoffen, dass durch energisches Einwirken die Hydroxylgruppe gegen Chlor ausgetauscht würde. Konnte man in der dabei entstehenden Chlornaphtoessäure das Chlor durch nascirenden Wasserstoff eliminiren, so musste α - oder β -Naphtoessäure resultiren. Als Endproduct der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf β -Oxynaphtoessäure im geschlossenen Rohr wurde eine β -Chlornaphtoessäure erhalten, die bei der Reduction mit Natriumamal-gam α -Naphtalincarbonsäure lieferte. Demgemäss steht das Carboxyl der β -Oxynaphtoessäure an α -Stelle. Merkwürdiger Weise resultirte dieselbe β -Chlornaphtoessäure auch, als ich die Oxynaphtoessäure mit Phosphor-pentachlorid destillirte, in der Absicht, zu einem Dichlornaphtalin zu gelangen, und das Destillat mit Wasser versetzte. Diese Bildungsweise einer Chlornaphtoessäure statt eines Dichlornaphtalines ist ein Beweis für die auch bei ferneren Versuchen constatirte äusserst feste Bindung des Carboxyles in der β -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216°, und sie bietet die Möglichkeit einer weit leichteren

¹⁾ D. R.-P. 22705 vom 9. Sept. 1882 (erloschen).