

muss man annehmen, dass es bereits in der normalen Hefe enthalten ist. Das Trocknen der letzteren würde also nur zur Folge haben, dass das Enzym mit Wasser ausgelaugt werden kann.

So lange die Hefe ganz frisch und feucht ist, findet die Hydrolyse nur innerhalb der Zellen statt, da die Maltase auch bei Anwesenheit obiger Betäubungsmittel nicht in die Lösung übergeht.

Abgesehen von dem verschiedenen Verhalten gegen chloroformirte Hefe, worauf ich kein grosses Gewicht lege, da das Phänomen zu complicirt ist, zeigen Maltose und α -Methylglucosid gegenüber den Enzymen der Hefe völlige Uebereinstimmung. Ich bin deshalb bisher der Meinung gewesen, dass ihre Hydrolyse durch das gleiche Enzym, die Hefenmaltase bewirkt wird. Ich halte das auch jetzt noch für wahrscheinlich, bemerke aber ausdrücklich, dass der Beweis dafür fehlt und auch kaum geliefert werden kann, so lange man nicht im Stande ist, die Enzyme als einheitliche, chemische Individuen zu charakterisiren.

Jedenfalls gibt es andere Maltose spaltende Stoffe, welche das α -Methylglucosid nicht verändern. Dahin gehört die Maltase des Blutes; denn nach Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Niebel angestellt habe, und welche später ausführlich beschrieben werden sollen, wirkt das Serum von Pferde- oder Rinderblut auf das Glucosid garnicht ein, während es bekanntlich die Maltose leicht spaltet.

Bei dieser Untersuchung bin ich wieder von Hrn. Dr. P. Rehlaender unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

293. C. Liebermann: Ueber Cinnamylidenmalonsäure und die stereoisomeren Cinnamylidenessigsäuren (Phenylpentadiensäuren).

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vorläufige Versuche über die Cinnamylidenmalonsäure hatten es mir, wie ich diese Berichte 27, 289 andeutete, wahrscheinlich gemacht, dass auch diese Säure bei der Abspaltung von Kohlensäure zwei stereoisomere Säuren zu liefern vermöge. Die genauere Durcharbeitung dieses Falles schien mir zur Verallgemeinerung des Verhaltens der Alkylidenmalonsäuren von einigem Interesse. Es ist mir dabei nach manchen vergeblichen Bemühungen geglückt, den Process so zu leiten, dass nach Belieben entweder die schon bekannte Cinnamylidenessigsäure oder die bisher unbekannt Allosäure in guter Ausbeute erhalten wird.

Da diese Versuche grössere Mengen Cinnamylidenmalonsäure erforderten, so mögen hier einige Angaben über die Ausbeuten und die Reindarstellung dieser Säure Platz finden.

Eine Mischung aus gleichen Theilen (je 200 g) Malonsäure, Zimmtaldehyd und Eisessig wird 9 Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbad, gegen Licht geschützt, erwärmt. Die alsdann zu einem Brei erstarrte Masse wird auf dem Saugfilter abgesaugt und mit etwas Chloroform nachgewaschen. Das auf dem Filter bleibende, 210 g betragende Rohproduct liefert aus 99.5proc. Alkohol umkrystallisirt 110 g schön gelbe Cinnamylidenmalonsäure vom Schmp. 208°. Die alkoholische Mutterlauge vom Umkrystallisiren enthält ein Gemisch der stereoisomeren α -Cinnamylidenessigsäuren. Die ursprünglichen Eisessigmutterlaugen wurden mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. In den Aether gingen ca. 10 g Zimmtaldehyd über. Die alkalische Flüssigkeit lässt bei schwachem Ansäuern ein Säuregemisch fallen, welches hauptsächlich aus Cinnamylidenessigsäuren besteht und aus dem beim Umkrystallisiren aus Benzol 12 g der bereits bekannten Cinnamylidenessigsäure (Schmp. 164°) erhalten wurden, während der Rest ein schwer trennbares Gemisch beider Isomeren bildet. Bei hierauf vorgenommenem stärkeren Ansäuern fielen aus dem ersten sauren Filtrat noch 10 g Cinnamylidenmalonsäure aus.

Es erwies sich für die gute Haltbarkeit der Cinnamylidenmalonsäure zweckmässig, sie durch nochmaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gleich vollständig zu reinigen. Beim Umkrystallisiren ist nicht schwächerer als 99.5proc. Alkohol anzuwenden und das Kochen möglichst abzukürzen. Die in schönen, tief citronengelben Nadeln krystallisirende Säure ist trocken und vor Licht gut geschützt aufzubewahren.

Die gelbe Farbe der Cinnamylidenmalonsäure ist sehr auffällig und theoretisch nicht erklärt. Auch die von Fiquet¹⁾ aus Zimmtaldehyd und Cyanessigsäure dargestellte Cinnamylcyanacrylsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2H \end{smallmatrix}$, das Halbnitril der vorigen, sowie deren Ester zeigt diese Farbe; desgleichen ist auch die von Bechert²⁾ aufgefundene Anisylcyanacrylsäure und Piperonylcyanacrylsäure nach dessen Angaben gelb; es scheint also hier eine allgemeinere Ursache des Farbigeins vorzuliegen; dagegen fand ich den Cinnamylidenmalonsäureester nur ganz schwach gelblich gefärbt.

Die gelbe Farbe der Cinnamylidenmalonsäure wie auch der Cinnamylcyanacrylsäure hält sich im Dunkeln (jetzt über ein Jahr) unverändert, dagegen sind beide Verbindungen, namentlich die am tief-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 29, S. 433 ff.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 50, 12.

sten gefärbte erstere, im festen Zustand gegen Sonnenlicht sehr empfindlich. Ihre Oberfläche entfärbt sich sehr bald; als grössere Mengen Cinnamylidenmalonsäure unter einer Glasglocke bei öfterem Umschaukeln dem directen starken Sonnenlicht ausgesetzt wurden, konnte die Säure im Sommer nach 14 Tagen bis 3 Wochen fast weiss erhalten werden.

Dieses Verhalten ist von den bisherigen Beobachtern unerwähnt gelassen. Ich war sehr begierig zu erfahren, worauf dasselbe zurückzuführen sei. Die Untersuchung zeigte, dass, obwohl bei der Belichtung der Cinnamylidenmalonsäure (unter einer Glasglocke) ein ganz schwacher Geruch nach Zimmtaldehyd auftritt, auch nach 4 Wochen keinerlei Gewichtsveränderung stattfindet, dementsprechend besitzt auch das farblose Product noch ganz die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C \cdot (CO_2H)_2$.

Procente: C 66.05, H 4.59.

Gef. für unbelichtete Substanz » » 66.04, » 4.80.

» » belichtete » » 66.34, » 4.81.

Die belichtete Cinnamylidenmalonsäure zeigt auch noch genau die Säurecapacität, welche der Formel $C_6H_5 \cdot C_4H_3(CO_2H)_2$ entspricht, wie durch Lösen in überschüssigem titrirtem Alkali und Rücktitrirung mit Schwefelsäure bewiesen wurde. Dagegen ist sie in Alkohol und ähnlichen Mitteln viel leichter löslich geworden, sodass sie sich nur aus höchst verdünntem Alkohol oder Aceton umkrystallisiren lässt, wobei sie in derben Prismen erhalten wird. Sie schmilzt etwa 30° tiefer als die gelbe Cinnamylidenmalonsäure und wie diese unter starker Kohlensäureentwicklung, aber recht unscharf. Die hierbei entstehende einbasische Säure, von der am meisten Aufschluss über die belichtete Säure erwartet werden durfte, konnte bisher nur verschmiert erhalten werden. Es ist mir daher bisher nicht gelungen, einen genaueren Einblick in die Constitutionsverschiedenheit der Säure vor und nach der Belichtung zu gewinnen. Dass hier lediglich eine stereoisomere Umwandlung vorläge, möchte ich angesichts vieler anderer Möglichkeiten nicht mit Bestimmtheit behaupten.

Stuart, welcher die Cinnamylidenmalonsäure zuerst darstellte¹⁾, giebt an, dass dieselbe beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (208°) in Kohlensäure und dieselbe bei 165° schmelzende Cinnamylidenessigsäure zerfällt, welche Perkin²⁾ zuerst aus Zimmtaldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron erhalten hat. Die Richtigkeit dieser Angabe kann ich im grossen Ganzen bestätigen.

In Chinolin gelöst, entwickelt die Cinnamylidenmalonsäure schon bei niedrigerer Temperatur, zwischen $160-170^\circ$, Kohlensäure. Neben

¹⁾ Journ. chem. Soc. 49, 365.

²⁾ Jahresbericht 1877, 791.

der Perkin'schen Cinnamylidenessigsäure (165°), die bei meinen ersten Versuchen noch in grösserer Menge erhalten wurde, liess sich aber jetzt eine leichter lösliche Säure isoliren, die noch die allgemeinen Reactionen der Cinnamylidenessigsäure besass, aber weitaus niedriger schmolz. Der Schmelzpunkt konnte aber, trotz vielfachen Umkrystallisirens, nicht schärfer als 115—120° erhalten werden. Uebrigens gab sie genau die Zahlen der Cinnamylidenessigsäure:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

Procente: C 76.86, H 5.75.

Gef. » » 75.56, » 5.90.

Auch durch die Na-, Ba- und Ca-Salze liess sich eine vollkommene Reinigung der Säure nicht erreichen, obwohl die neue Säure sich durch beträchtlich grössere Löslichkeit wesentlich von der bei 165° schmelzenden unterschied. Dagegen konnte von der neuen Säure ein aus Benzollösung gut krystallisirendes Piperidinsalz erhalten werden¹⁾. Die daraus freigemachte Säure schmolz jetzt bei 138°, und dieser Schmelzpunkt wurde weder durch mehrmalige Ueberführung der Säure in das Piperidinsalz, noch durch öfteres Umkrystallisiren des letzteren aus Benzol irgend wesentlich geändert. Die Säure, die jetzt aus Benzol in schönen einheitlichen Nadeln krystallisirte — im Gegensatz zu den Blättchen, welche die Säure 165° unter denselben Verhältnissen zeigt — konnte daher jetzt als rein betrachtet werden. Dies bestätigte auch die Analyse.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_2$.

Procente: C 75.86, H 5.75.

Gef. » » 75.97, » 5.92.

Diese Säure bezeichne ich als Allocinnamylidenessigsäure.

Da auf dem vorstehenden Wege die Darstellung grösserer Mengen der Säure sehr misslich war, so versuchte ich, die Chinolinschmelze geeignet abzuändern. Während ich von dieser Base bis dahin so viel angewendet hatte, dass sich die Cinnamylidenmalonsäure darin eben bequem lösen konnte, nahm ich jetzt nur 1 Mol. Chinolin auf 1 Mol. der zweibasischen Säure, in der Absicht, dass nur die eine Carboxylgruppe ein Salz sollte bilden können, während die andere für die Kohlensäureabspaltung frei bliebe. Dieser Kunstgriff gelang vollkommen.

Allerdings ist bei Anwendung von 1 Mol. Chinolin die geringe Menge Flüssigkeit unangenehm; man thut am besten, die Cinnamylidenmalonsäure — die übrigens für den Versuch vollkommen trocken anzuwenden ist — im Reagensglase mittels des Glasstabes mit dem Chinolin anzureiben. In ein Reagensglas kann man zweckmässig 3—5 g der Säure bringen. Eine Anzahl Reagensgläser werden

¹⁾ Auch die Säure 165° giebt ein gut krystallisirendes Piperidinsalz.

fertig beschickt in ein schon auf 180° vorgewärmtes Oelbad gebracht, dessen Temperatur dabei auf $170-175^{\circ}$ sinkt, welche Temperatur auch weiter eingehalten wird. Die Kohlensäureentwicklung beginnt sogleich und ist in 10—15 Minuten beendet.

Hierauf wird die Masse in Aether gelöst und mit Salzsäure bis zur Entfernung alles Chinolins geschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man darauf mit Sodalösung, entfernt den Aether und reinigt die Sodalösung durch erneutes Ausschütteln mit Aether von allen in diesem löslichen Substanzen. Aus der Sodalösung fällt man die neue Säure durch Salzsäure; die sauren Mutterlaugen auszuathern lohnt nicht. Nachdem die Säure auf Thon gut getrocknet ist, wird sie aus wenig Benzol umkrystallisirt. Eine erste Krystallanregung ist zweckmässig.

Gleich die ersten Anschüsse dieser Säure krystallisirten in Nadeln und schmolzen gegen 138° . Dieser Schmelzpunkt wurde beim fractionirten Umkrystallisiren ganz scharf, ein Zeichen, dass neben der Allosäure diesmal so gut wie nichts von der schwerer löslichen gewöhnlichen Cinnamylidenessigsäure vorhanden war. Die Analyse bestätigte die Reinheit dieser Säure.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}O_2$.

Procente: C 75.86, H 5.75.

Gef. » » 75.97, » 5.84.

41 g Cinnamylidenmalonsäure gaben 29 g Spaltsäuren, woraus 15 g reiner Allocinnamylidenessigsäure (138°) erhalten wurden. Auch der Rest besteht grösstentheils noch aus Allosäure, schmilzt aber unscharf und niedriger (bei $110-120^{\circ}$) und ist schwer zu reinigen.

Allocinnamylidenessigsäure ist in den meisten nichtwässrigen Lösungsmitteln leicht löslich. In Benzol ist sie in der Wärme sehr, auch kalt ziemlich leicht löslich, und kommt namentlich bei Krystallanregung aus wenig Benzol gut und in hübschen Nadeln. Sie unterscheidet sich dadurch scharf von der Säure 165° , welche auch in der Wärme noch ziemlich schwer, in der Kälte nur sehr wenig in Benzol löslich ist. Auch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist die Allosäure ungemein viel löslicher als die älter bekannte Säure.

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal bildet das Natronsalz. Das der gewöhnlichen, bei 165° schmelzenden Säure fällt bei Sodaüberschuss sofort unlöslich aus, die Lösung der Allosäure bleibt unter denselben Bedingungen klar. Mit Chlorcalcium und Chlorbaryum gaben die ammoniakalischen Lösungen beider Säuren quarkähnliche Niederschläge; aber das Kalksalz der Allosäure ist in kochendem Wasser viel löslicher, als das darin fast unlösliche der gewöhnlichen Säure.

Beide Säuren reduciren in Sodalösung Kaliumpermanganat unter Bildung von Bittermandelöl. Die Spaltung findet also an der dem Phenyl nächstliegenden doppelten Bindung statt. Beim trocknen Erhitzen entwickeln beide Säuren Kohlensäure.

Behufs Umlagerung der Allosäure in die gewöhnliche wurde die erstere im Oelbade $\frac{1}{2}$ Stunde zwischen $195-205^{\circ}$ erhitzt, wobei eben schwache Kohlensäureabspaltung eintrat. Aus der in Benzol gelösten Schmelze liess sich leicht etwas (ca. 10 pCt.) gewöhnliche Cinnamylidenessigsäure isoliren, der Rest war etwas verschmiert. Die Umlagerung in der Hitze verlief also wenig günstig.

Ich habe sie bisher nicht wiederholt, weil ich zunächst fand, dass die Umlagerung sich durch Kochen mit Jod in Benzollösung erreichen lässt. 1 g Säure, 0.25 g Jod und 25 ccm Benzol wurden $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade gekocht, das Benzol wegdestillirt, der grösste Theil des Jods aus der trocknen Substanz auf dem Wasserbade abgetrieben und aus Benzol umkrystallisirt. Die Schwerlöslichkeit in Benzol, Krystallform (Blättchen) und Schmelzpunkt (165°) liessen sofort erkennen, dass die Umlagerung in die gewöhnliche Säure ziemlich vollständig erfolgt war.

Eine quantitative Umlagerung der Allocinnamylidenessigsäure in die gewöhnliche Cinnamylidenessigsäure erreicht man momentan, wenn man die Benzollösung der Allosäure mit etwas Jod versetzt scharfem Sommersonnenlicht aussetzt. Das Nöthige hierüber habe ich in der folgenden Abhandlung zusammengestellt.

294. C. Liebermann: Ueber die Umlagerung der Allofurfurakrylsäure und Allocinnamylidenessigsäure im Sonnenlicht.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juni vom Verfasser.)

Ueber das Verhalten der Allofurfurakrylsäure (Schmp. 103°) im Sonnenlicht musste ich mir in meiner letzten Abhandlung über die Allofurfurakrylsäure ¹⁾ noch weitere Mittheilung vorbehalten ²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 28, 133.

²⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch die Krystallmessungen der Allofurfurakrylsäure (Schmp. 103°), welche Hr. Privatdocent Dr. A. Fock für mich auszuführen die Güte hatte, nachtragen.

Allofurfurakrylsäure (Schmp. 103°).

Krystallsystem: monoklin, holoëdrisch.

$$a : b : c = 0.7011 : 1 : 0.7933.$$

$$\beta = 49^{\circ}24\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0P$,

$m = \{110\} \infty P$, $q = \{011\} P \infty$.