

487. C. N. Riiber: Das directe Ueberführen der Zimmtsäure in α -Truxillsäure.

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

Nachdem C. Liebermann¹⁾ gefunden hat, dass die gelbe Cinnamylidenmalonsäure durch Belichten in eine isomere Säure übergeht, und ich gezeigt habe²⁾, dass diese Veränderung in einer Condensation unter Bildung eines Tetramethylenrings besteht, weil die belichtete Säure durch Spaltung mit Oxydationsmitteln α -Truxillsäure gab, liegt die Annahme nahe, dass die α -Truxillsäure sich in den Blättern des Erythroxyton coca durch Belichten der Zimmtsäure, welche bekanntlich ebenfalls vorhanden ist, bildet, und somit die Möglichkeit vorliegt, durch einfaches Belichten der Zimmtsäure oder eines ihrer Derivate α -Truxillsäure darzustellen. Der Versuch hat diese Annahme vollständig bestätigt; es bildet sich thatsächlich α -Truxillsäure und zwar in so reichlichen Mengen, dass das Belichten der Zimmtsäure eine einfache und bequeme Darstellungsmethode grösserer Mengen α -Truxillsäure bietet.

Die bei den Versuchen angewandte Zimmtsäure war aus Wasser umkrystallisirt, schmolz bei 133°, löste sich leicht in Aether und wurde in wässriger Lösung von Kaliumpermanganat unter Bittermandelölgeruch oxydirt.

0.1404 g Subst., in 6.517 g Aceton, gaben 0.263⁰ Sdp.-Erhöh.

Mol.-Gew. Ber. 148. Gef. 137.

Das Belichten wurde mit solchen Copirrahmen ausgeführt, wie sie in der Photographie und auch beim Lichtpausverfahren angewandt werden. Auf der Glasscheibe eines solchen Rahmens wurde die trockne, fein gepulverte Säure mittels eines feinen Siebes ganz gleichmässig vertheilt, und zwar in solcher Menge, dass ca. 1.5 g Säure auf jeden Quadratdecimeter kamen. Das Pulver wurde vorsichtig mit einem Bogen Glanzpapier bedeckt, die Glasscheibe in den Holzrahmen eingespannt und die Säure in die Sonne gestellt. Nach 3¹/₂ Wochen Stehen, in welcher Zeit der Rahmen wegen wechselndem Wetter kaum mehr als 50 Stunden von der Sonne direct belichtet war, wurde die Säure untersucht. Sie löste sich vollständig in Sodaauslösung. 10.00 g wurden mit Aether macerirt und ausgewaschen, das Ungelöste in absolutem Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz gefällt, wodurch 7.00 g schon sehr reine α -Truxillsäure gewonnen wurden. Für die Analyse wurde sie noch in Aceton gelöst und mit Lignoïn gefällt; die so gewonnene Säure krystallisirte aus wässrigem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 275°.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1440 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 35, 2411 [1902].

0.1881 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.5044 g CO₂, 0.0928 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.93, H 5.46.

Gef. » 73.13, » 5.53.

0.1302 g Sbst., in 9.534 g Aceton, gaben 0.088⁰ Sdp.-Erhöh.

Mol.-Gew. Ber. 296. Gef. 264.

Der Methylester, welcher in der für α -Truxillsäure charakteristischen Weise entstand, wurde für die Analyse, aus Methylalkohol umkrystallisirt, in kleinen Nadeln gewonnen, die bei 173° schmolzen.

0.1814 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4921 g CO₂, 0.1016 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 74.03, H 6.23.

Gef. » 73.99, » 6.28.

Die Säure gab bei der Destillation Zimmtsäure (Schmp. 132°; von Kaliumpermanganat unter Bittermandelölgeruch oxydirt). Sie war in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr schwer und in Alkohol, Aceton und Eisessig schwer löslich. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde von Baryum- und Calcium-Chlorid nicht gefällt, während Silbernitrat einen flockigen Niederschlag gab. Sie wurde bei vorsichtigem Zusatz einer Kupferchlorid-Lösung gefällt; der Niederschlag wurde jedoch durch weitere Zugabe des Fällungsmittels wieder gelöst. Die ammoniakalische Lösung der Säure wurde von Bleiacetat flockig gefällt.

Die Identität der entstandenen Säure mit der natürlichen α -Truxillsäure dürfte damit bewiesen sein.

β -Truxillsäure habe ich in der belichteten Säure nicht nachweisen können.

Ueber die thermischen Aenderungen bei dem Uebergang der Zimmtsäure in α -Truxillsäure, bei welcher Reaction wahrscheinlich viel Energie aufgenommen wird, wird später berichtet werden.

Da es wahrscheinlich ist, dass die von dem Licht bewirkte Condensation der oben beschriebenen Art sich nicht auf die Cinnamylidenmalonsäure und die Zimmtsäure beschränkt, habe ich mit einer Reihe ungesättigter Verbindungen Versuche in Angriff genommen und hoffe darüber später berichten zu können.

Chemisches Universitätslaboratorium Christiania.