

Auch ein α, β -Dijodisoamyl-toluol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, bildet sich leicht. Zur Anlagerung des Jods muss man den ungesättigten Kohlenwasserstoff mit Jod im Ueberschuss in ätherischer Lösung einige Stunden auf 100° erhitzen. Durch Schütteln mit wässriger Thiosulfatlösung entfernt man das freie Jod. Das Dijodid krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen¹⁾. Schmp. $106-107^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{J}_2$. Ber. J 61.3. Gef. J 61.6.

Rostock, den 13. März 1903.

166. G. Schroeter: β -Methyl-zimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. März 1904.)

o -Nitro- β -Phenylglutarsäure, $\text{NO}_2[2] \cdot \text{C}_6\text{H}_4[1] \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ wird durch Behandlung mit Schwefelammonium in eine isomere Säure umgewandelt. Für diese von H. Meerwein und mir aufgefundene Isomerie (vgl. diese Berichte 36, 2670 [1903]) habe ich bisher keinen befriedigenden Formelausdruck finden können. Ich suchte daher nach analogen Isomeren, die zur Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse geeignet wären. Ich habe mich zu dieser Untersuchung mit Hrn. cand. chem. Friedrich Wülfing verbunden.

Es lag nahe, hierfür die in der Seitenkette alkylierten β -Phenylglutarsäuren heranzuziehen. In der Literatur findet sich β -Phenyl- α -methylglutarsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} \end{matrix}$, beschrieben²⁾, welche aus dem Condensationsproducte von Zimmtsäureester mit Cyanessigsäureester durch Methyliren, Verseifen und CO_2 -Abspaltung erhalten wurde. Mehr Interesse hätte für uns zunächst eine β -Phenyl- β -methylglutarsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$, gehabt, bei welcher das H-Atom der tertiären CH-Gruppe der β -Phenylglutarsäure ersetzt ist; aus der Untersuchung einer solchen Säure ist nämlich eine Entscheidung zu erwarten, ob dieses tertiäre H-Atom bei der Isomerie der o -Nitro- und *Is*- o -Nitro-Phenylglutarsäure eine Rolle spielt.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2236 [1903] ist aus Versehen für das 1,2-Dimethyl-4-Propenyl-Benzol der Sdp. $165-168^\circ$ bei 16 mm Druck angegeben. Es muss heißen $110-112^\circ$ bei 16 mm. Kunckell.

²⁾ Carter u. Cawrence, Proceeding chem. Soc. 16, 179.

Zur Darstellung einer solchen Säure erschien uns Acetophenon als das geeignete Ausgangsmaterial, aus welchem durch Condensation mit 2 Mol. Acetessigester, Malonsäureester oder Cyanessigsäureester die Bildung eines Aufbauproductes zu erwarten war, das bei geeigneter Spaltung zur β -Phenylmethylglutarsäure führen musste. Nach einer Mittheilung von Stobbe¹⁾ war freilich von Condensationsversuchen zwischen Ketonen, wie Acetophenon, und Malonsäureester wenig zu erwarten. Dagegen hat Komppa²⁾ aus Aceton und Cyanessigsäureester: Isopropylidencyanessigsäureester und Isopropylidenbiscyanessigsäureester, sowie durch Verseifung etc. des Letzteren β -Dimethylglutarsäure erhalten, und Guareschi³⁾ führt ein Condensationsproduct von Acetophenon, Cyanessigsäureester und Ammoniak an, das er für β, β -Phenylmethyl- α, α_1 -dicyanoglutarimid hält. Allein diese letztere Substanz wird anscheinend nur in schlechter Ausbeute erhalten und ist deshalb als Material für eine weitschichtige Untersuchung ungeeignet.

Wir suchten daher zunächst nach einer Methode zur Darstellung von β -Methylzimmtsäure, von der aus wir durch weitere Condensation zum Ziel zu gelangen hofften. Diese β -Methylzimmtsäure besitzt zudem insofern ein allgemeineres Interesse, als sie die bisher noch un-

bekannte Grundsubstanz der β -Methylcumarine, Ar $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{CO} \end{matrix}$

und der β -Methylcarbostyrile oder Lepidone, Ar $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \quad \text{CO} \end{matrix}$

ist, die aus Phenolen und Anilinen durch Condensation mit Acetessigester bekanntlich leicht darstellbar sind. Durch Spaltung und Umwandlung aus diesen Methyl-Cumarinen und -Carbostyrielen die β -Methylzimmtsäure zu gewinnen, schien nicht sehr aussichtsvoll, da die heterocyclischen Ringe dieser Substanzen sehr schwer aufspaltbar sind. Einige Versuche nach dieser Richtung sind denn auch negativ verlaufen.

Wir kehrten deshalb zum Acetophenon zurück und gelangten schliesslich auf dem durch die Arbeiten von Reformatsky und seinen Schülern, von Wallach⁴⁾, Zelinsky⁵⁾ u. A. vorgezeichneten Wege zum Ziel, nämlich durch Condensation von Acetophenon und Halogenessigsäureestern mittelst Zink oder Magnesium. Beide Metalle bewirken sowohl bei Chlor- als bei Brom- und Jod-Essigsäureester in gewissem Betrage die Vereinigung mit dem Acetophenon; die bei weitem beste Ausbeute aber ergiebt nach unseren bisherigen Versuchen Jodessigester und Magnesium in Benzollösung. Wir haben

¹⁾ Diese Berichte 32, 1958 [1899].

²⁾ Diese Berichte 33, 3530 [1900].

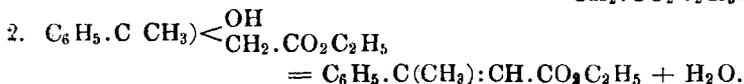
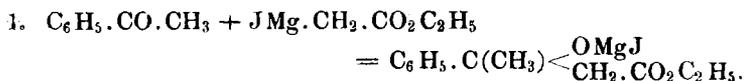
³⁾ Chem. Centralbl. 1901 I, 581.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 314, 151.

⁵⁾ Diese Berichte 35, 2140, [1902].

daher diesen Modus der Reaction in grösserem Maassstab ausgearbeitet.

Trägt man in eine Lösung von 90 g Jodessigsäureester und 50 g Acetophenon in 200 ccm Benzol Magnesiumschnitzel ein und erwärmt kurze Zeit, so beginnt alsbald die Reaction unter Aufsieden des Benzols, die nun nach Entfernung der Wärmequelle durch allmähliches Eintragen von Magnesium (im Ganzen 10—11 g) im Gange erhalten wird; zum Schluss erwärmt man wieder ca. $\frac{3}{4}$ Stunden. Die klare, durch Jodausscheidung dunkel gefärbte Lösung wird mit verdiinter, eiskalter Schwefelsäure unter Zusatz von schwefliger Säure zur Zersetzung der Metallverbindung und Entfernung des Jods und alsdann mit verdünnter Sodalösung mehrere Minuten kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abtreiben des Benzols hinterbleibt ein braun gefärbtes Oel, das unter 15 mm Druck fractionirt wird. Bei der Destillation ist deutlich Wasserabspaltung zu bemerken, und man erhält ca. 55 g einer Fraction 130—155°; unveränderter Jodessigsäureester und Acetophenon bilden den geringen Vorlauf, im Destillationskolben bleibt eine theerige Masse, die etwas Dypnon und andere Condensationsproducte zu enthalten scheint. Wir haben uns vergeblich bemüht, aus der Hauptfraction 130—155° (15 mm Druck) durch weiteres Fractioniren ein analysenreines Product zu erhalten. Zwar lässt sich aus dem nach Entfernung der letzten Jodreste vollkommen farblosen Oel eine recht constant zwischen 133—135° (9 mm Druck) siedende Fraction abscheiden, doch war der Kohlenstoffgehalt noch um ca. 1.5 pCt. zu niedrig gegenüber der Theorie. Indessen ist nicht daran zu zweifeln, dass schon der grösste Theil der Rohfraction aus β -Methylzimmtsäureäthylester besteht, der sich entsprechend den Gleichungen 1 und 2 gebildet hat:



Verseift man nämlich den Rohester oder seine Fractionen mit alkoholisch wässriger Natronlauge, so wird durch Fällen mit Salzsäure eine Rohsäure erhalten, für welche Schwefelkohlenstoff ein vorzügliches Reinigungsmittel ist. Man erhält schon nach einmaliger Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff vollkommen reine β -Methylzimmtsäure in stark glänzenden, breiten Nadeln, die der Zimmtsäure sehr ähnlich sehen. Die Beimengungen der Rohsäure — ca. 20—25 pCt. — sind in den letzten Mutterlauge enthalten und hinterbleiben nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes als halbfestes, unter

vermindertem Druck destillirbares Oel von styrolähnlichem Geruch, das nur theilweise in Soda löslich ist und später näher untersucht werden soll.

Die β -Methylzimmtsäure oder β -Phenyl-crotonsäure, $C_6H_5.C(CH_3):CH.CO_2H^1$), schmilzt constant zwischen $97-98.0^\circ$ und destillirt unter 11 mm Druck zwischen $100-100^\circ$ ohne Rückstand; sie löst sich sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in eiskaltem Schwefelkohlenstoff und in Petroläther. Sie addirt Brom in Schwefelkohlenstofflösung ungefähr ebenso schnell wie Zimmtsäure und entfärbt alsbald Permanganatlösung. Die Lösung ihres Natriumsalzes gibt Fällungen mit Silber-, Blei-, Kupfer- und Quecksilber-Salzen.

0.1945 g Sbst.: 0.5290 g CO_2 , 0.1080 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.

Gef. » 74.18, » 6.17.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

0.2740 g Sbst.: 0.1100 g Ag.

$C_{10}H_9O_2Ag$. Ber. Ag 40.15. Gef. Ag 40.15.

Hr. Wülfing untersucht zunächst die Nitrirungsproducte der Säure und deren Umwandlungen und stellt Versuche zur Condensation des reinen β -Methylzimmtsäureesters mit Acetessigester, Malonester und Cyanessigsäureester an.

¹⁾ Die Entscheidung zwischen dieser und der allerdings unwahrscheinlichen Formel $CH_2:C(C_6H_5).CH_2.CO_2H$ wird das Studium des Dibromids ergeben. — Uebrigens glaubt Tiffeneau einer ganz kurzen Notiz (Compt. rend. 135, 1348) zu Folge, aus α -Methyl- ω bromstyrol, $C_6H_5.C(CH_3):CHBr$, mit Magnesium und Kohlensäure die beiden stereoisomeren β -Methylzimmtsäuren, Schmp. 80° und 130° , erhalten zu haben. Wir bemerken hierzu, dass unsere Säure nicht etwa ein Gemisch zweier Stereoisomeren sein kann. Sie ändert ihren Schmelzpunkt bei mehrfachem Umkrystallisiren nicht, und auch die Krystallform ist einheitlich.