

Die von mir früher mitgetheilten Anschauungen müssen also dahin erweitert werden, dass auch in der Zimmtsäure die vier Substituenten  $C_6H_5$ , H, H, COOH räumlich um den Aethylenkern gruppirt sind. Ich nehme jedoch davon Abstand, heute schon in theoretische Erörterungen über diese neue und unerwartete Isomerie einzutreten.

So viel aber ist sicher, dass diese Isomerie nach den verschiedensten Richtungen interessante Perspectives eröffnet, welchen ich an der Hand des Experimentes folgen werde.

Die Untersuchung einer Reihe anderer ungesättigter Säuren ist bereits in Angriff genommen worden, und ebenso soll, sobald das Material an getrennten Zimmtsäuren hinreicht, mit Hülfe derselben versucht werden, racemische Basen in optisch active Componenten zu trennen.

Endlich sei mitgetheilt, dass wir auch das Brucinsalz der Erlenmeyer'schen Isozimmtsäure in alkoholischer Lösung dargestellt haben. Dasselbe wird als ein farbloser Syrup erhalten, der schliesslich zu einer gelatineartigen Masse austrocknet. Bei der Analyse wurden die berechneten Werthe gefunden. Die aus dem Salz abgeschiedene Säure war ein Gemisch von Isozimmtsäure und Allozimmtsäure, welche letztere sich ja so sehr leicht aus der Isozimmtsäure bildet.

Die ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

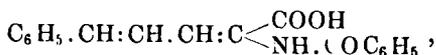
Strassburg i. E., Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

**601. E. Erlenmeyer jun. und Ad. Kreutz: Ueber die Bildung der 1.2-Hydrocinnamyliden-malonsäure und der 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure.**

(Eingeg. am 10. October 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Mittheilung von C. N. Riiber<sup>1)</sup>: »Ueber die Bildung isomerer Hydrocinnamyliden-essigsäuren« im vorletzten Hefte dieser Berichte veranlasst uns, schon heute auf Versuche einzugehen, welche wir bereits vor längerer Zeit begonnen haben, deren vollständiger Abschluss indess noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird.

Als wir zusammen mit Hrn. Mitscherlich die früher von Erlenmeyer und Matter<sup>2)</sup> bei der Condensation von Zimmtaldehyd und Hippursäure erhaltene Säure der Constitution:

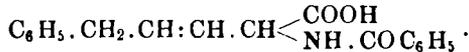


welche bei 232° schmilzt, in Alkali gelöst der Reduction mit Aluminium-Amalgam und Wasser unterworfen, erhielten wir eine in farb-

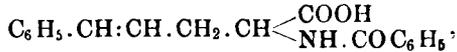
<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2742 [1905].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 337, 274 [1864].

losen Blättchen krystallisirende Säure vom Schmp. 184°, welche, wie zu erwarten war, die Zusammensetzung  $C_{16}H_{17}NO_3$  zeigte, also aus der ursprünglichen Säure durch Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff entstanden war.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen sollte dieser Säure die folgende Constitution zukommen:



Die Beobachtung jedoch, dass die Säure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sofort Benzaldehyd abgab, war besser mit der folgenden Formel vereinbar:



und es schien nicht unmöglich, dass das schwere Radical in der  $\alpha$ -Stellung hier einen abweichenden Reduktionsverlauf veranlasst hatte.

Ein Versuch, die durch Reduction aus der Cinnamylidenmalonsäure gebildete Säure<sup>1)</sup> zu oxydiren, gab deutlich den Geruch nach Phenylacetaldehyd, wie auch Riiber<sup>2)</sup> gefunden hat, neben dem Geruch nach Benzaldehyd<sup>3)</sup>.

Darnach enthält diese Säure die Doppelbindung in 2.3-Stellung. Andere aus  $\alpha\beta, \gamma\delta$ -ungesättigten Säuren durch Reduction gewonnene Säuren dagegen geben wieder wie die obige Säure sofort Benzaldehyd, und es schien daher angezeigt, durch die Darstellung der neben dem Benzaldehyd entstehenden Oxydationsproducte den Ort der Doppelbindung festzustellen.

Da aber in zwei Fällen die Abscheidung des zweiten Oxydationsproductes grosse Schwierigkeiten bereitete, entschlossen wir uns, die Oxydation zuerst bei einer Säure zu studiren, welche auf Grund ihrer Bildung die Doppelbindung in 3.4-Stellung enthält.

Eine solche Säure stand in der zuerst von Fichter und Bauer<sup>4)</sup> dargestellten 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure zur Verfügung, welche von Riiber auf einem anderen Wege dargestellt wurde. Da jedoch die Methode der Darstellung dieser Säure nach Fichter und Bauer etwas umständlich ist, schlugen wir zu ihrer Gewinnung mit bestem Erfolg den folgenden Weg ein.

Durch käufliches Styron wurde so lange trockne, gasförmige Salzsäure geleitet, bis die Gewichtszunahme einem Molekulargewicht Salzsäure auf ein Molekulargewicht Styron entsprach. Das so erhal-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 306, 259 [1899].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 3120 [1904].

<sup>3)</sup> Wie wir uns überzeugten, giebt fertig gebildeter Phenylacetaldehyd bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat allmählich Benzaldehydgeruch.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 2001 [1898].

tene schwarze Rohproduct wurde mit Soda und Wasser gewaschen und sodann der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Unter 80—100 mm Druck geht bei 140—180° die Hauptmenge als gelbes Oel über<sup>1)</sup>, welches die Eigenschaften des Styrylchlorids zeigt.

Zur Darstellung des 1.2-Hydrocinnamyliden-malonesters brachten wir zuerst molekulare Mengen von Malonester und einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zusammen und gaben dazu ein Molekulargewicht Styrylchlorid.

Unter Erwärmung tritt sofort Reaction ein. Nach längerem Stehen wird das Reaktionsgemisch in viel Wasser gegossen und der sich ölig abscheidende Ester ausgeäthert.

Da der Ester nicht fest wurde, wurde er mit alkoholischem Kali in der Kälte verseift. Dabei scheidet sich in glänzenden Schuppen ein in Alkohol schwer lösliches Kaliumsalz ab. Die aus dem Salz gewonnene Säure krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln vom Zersetzungspunkt 132°. Dadurch unterscheidet sich die Säure wesentlich von der 1.4-, sowie der 3.4-Hydrocinnamyliden-malonsäure.

Wie alle Malonsäuren, spaltet auch die vorliegende Säure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure ab. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung lässt man erkalten, wobei die Schmelze krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Reinigung wird sie in Natriumbicarbonat gelöst und die Lösung zur Wegnahme geringer, indifferenten Verunreinigungen mit Aether extrahirt. Beim Ansäuern der Lösung fällt dann eine rein weisse Säure, welche aus niedrig siedendem Petroläther in glänzenden Blättchen erhalten wird, welche, wie die von Fichter und Bauer, sowie von Riiber erhaltene 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure scharf bei 90° schmilzt. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_{11}H_{12}O_2$ .

Die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in der Kälte ergab in Uebereinstimmung mit dem Versuch von Riiber einerseits Benzaldehyd und Benzoësäure, andererseits Bernsteinsäure, welche nach der Krystallisation aus Wasser bei 182° schmolz.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Strassburg i. E. Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

<sup>1)</sup> Da der Druck unserer Wasserleitung sehr wechselt, waren keine genaueren Zahlen zu erhalten.