

0.1528 g Sbst.: 0.3472 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O. — 0.1742 g Sbst.: 17.6 ccm N (17°, 758 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.03, H 5.22, N 12.07.

Gef. » 61.97, » 5.12, » 11.86.

Gegen Salzsäure verhält sich der Körper wie die Trimethylaminverbindung.

#### Phenylhydrazin und Chloracetyl-cyanessigester.

1 g der Chlorverbindung versetzt man in 10 ccm Wasser mit 2 g Phenylhydrazin. Nach längerem Stehen hat sich eine halb feste bräunliche Masse abgeschieden, die man absaugt und mit Äther auswäscht. Das gelbe Pulver reinigt man aus Alkohol und erhält farblose Blättchen, die bei 178° schmelzen. Die Substanz hat die gleichen Eigenschaften wie das von Rupe<sup>1)</sup> dargestellte  $\alpha$ -Phenylhydrazido- $\beta$ -acetyl-phenylhydrazin. Mit Benzaldehyd gibt sie die gleiche Benzalverbindung, ist also damit identisch. Zur Kontrolle wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.1486 g Sbst.: 27.7 ccm N (17°, 756 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. N 21.88. Gef. N 21.83.

Über andere Umsetzungen des Chloracetyl-cyanessigesters soll später berichtet werden. Die Untersuchung wird nach verschiedener Richtung fortgesetzt.

#### 408. C. N. Riiber: Die Oxydation der Alloximsäure.

(Eingegangen am 24. Juni 1908).

Bei der Untersuchung einiger Cinnamyliidenverbindungen war es mir von Wichtigkeit, zu wissen, welche Phenylglycerinsäuren aus den beiden stereoisomeren Zimtsäuren entstehen. Bekanntlich sind zwei Phenylglycerinsäuren bekannt, nämlich eine bei 141° und eine bei 121° schmelzende. Die erste wurde zuerst von Lipp<sup>2)</sup> durch Zersetzen der Phenylchlormilchsäure mit Alkalien erhalten, die andere ist von Anschütz und Kinnicutt<sup>3)</sup> durch Verseifen des Dibenzoylphenylglycerinsäureesters mittels alkoholischer Kalilauge zuerst dargestellt.

Was nun die gewöhnliche Zimtsäure betrifft, so haben schon Fittig und Rür<sup>4)</sup> gefunden, daß sie bei vorsichtiger Oxydation mit Kalium-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **301**, 92 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **16**, 1287 [1883].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **268**, 27 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **12**, 539 [1879].

permanganat die bei  $141^{\circ}$  schmelzende Phenylglycerinsäure gibt, was ich durch Wiederholen des Versuches bestätigen konnte. Andererseits behauptet A. Michael<sup>1)</sup>, er habe durch eine ähnliche Oxydation der Allozimtsäure die bei  $121^{\circ}$  schmelzende isomere Phenylglycerinsäure erhalten. Beim Durchlesen seiner Publikation taucht mir aber ein starker Zweifel auf, ob er wirklich die genannte Säure in Händen gehabt hat. Er teilt nämlich mit (l. c.), daß er diese Säure als einen Niederschlag erhalten hat, wenn er das wäßrige Filtrat nach der Oxydation mit Salzsäure versetzte. Da nun aber die Phenylglycerinsäure vom Schmp.  $121^{\circ}$  in Wasser leicht löslich ist, so ist es ausgeschlossen, daß diese Säure sich in der beschriebenen Weise isolieren läßt. Allerdings stimmt der von Michael gefundene Schmp.  $121^{\circ}$ , auf denjenigen der einen Phenylglycerinsäure; da aber bekanntlich auch Benzoesäure fast denselben Schmelzpunkt besitzt, und sich eben in der von Michael beschriebenen Weise niederschlagen läßt, muß man bedauern, daß er nicht durch Mitteilung einer Analyse die naheliegende Möglichkeit einer Verwechslung der beiden Säuren ausgeschlossen hat. Weiter nimmt er an, daß die durch Ausäthern des Filtrats von dem genannten Niederschlag gewonnene Säure eine unreine Phenylglycerinsäure  $121^{\circ}$  wäre, weil sie in Wasser schwer, in Äther und Chloroform dagegen leicht löslich war; nun weist aber in Wirklichkeit die Phenylglycerinsäure  $121^{\circ}$  gerade die umgekehrten Löslichkeitsverhältnisse auf wie ich mich durch Versuche mit aus Phenylchlormilchsäure dargestellter Phenylglycerinsäure  $121^{\circ}$  überzeugt habe. Dagegen passen die genannten Eigenschaften sehr gut auf Benzoesäure.

Aus diesen Gründen waren neue Oxydationsversuche mit der Allozimtsäure notwendig.

Für diese Versuche hat mir Hr. Geheimrat C. Liebermann freundlichst die notwendige Menge Allozimtsäure zur Verfügung gestellt, wodurch meine Arbeit in hohem Grade erleichtert worden ist, weshalb ich für diese wertvolle Hülfe meinen besten Dank ausspreche.

Erst wurde der Versuch von Michael wiederholt, und es zeigte sich, daß fast nur Benzoesäure und Oxalsäure gebildet wurden. Phenylglycerinsäure war in faßbarer Menge nicht zu gewinnen.

Dagegen gelang es mir, Phenylglycerinsäure in befriedigender Ausbeute zu erhalten, wenn der Allozimtsäuremethylester in alkoholischer Lösung bei stark herabgedrückter Temperatur mit einer wäßrigen, halbprozentigen Kaliumpermanganatlösung oxydiert wurde, und zwar entstand das bei  $121^{\circ}$  schmelzende Isomere. Diese Säure habe ich nämlich mit der aus Phenylchlormilchsäure dargestellten, bei  $121^{\circ}$  schmelzenden Phenyl-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 3665 [1901].

glycerinsäure in verschiedener Weise verglichen und bin zu dem Resultat gekommen, daß die beiden Produkte offenbar identisch sind. Beide hatten sie dasselbe Aussehen, wenn sie unter denselben Umständen umkrystallisiert wurden, und ein fein zerriebenes Gemisch der beiden Säuren schmolz bei der Temperatur der Komponenten. Auch gaben sie mit Bromwasserstoffsäure die bei 157° schmelzende Phenylbrommilchsäure.

Zu dieser Verbindung muß ich übrigens bemerken, daß ich bei der Darstellung von Phenylglycerinsäure durch Anlagern von unterchloriger Säure an gewöhnliche Zimtsäure und weitere Behandlung mit Natronlauge nach dem von Lipp<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren wie dieser Forscher wesentlich die bei 141° schmelzende Säure bekam, dagegen das bei 121° schmelzende Isomere nur in untergeordneten Mengen. Wenn daher Plöchl und Mayer<sup>2)</sup>, welche bei der Arbeitsmethode umgekehrt fast nur die bei 121° schmelzende Modifikation bekamen, nicht wußten, worüber man sich am meisten wundern sollte, entweder daß Lipp die bei 121° schmelzende Säure übersehen hat, oder daß er die bei 141° schmelzende Säure, in genügender Menge analysenrein erhalten hat, — so liegt offenbar die Sache nicht so einfach, wie sie meinen; es spielen gewiß noch unbekannte Umstände mit, die das Mengenverhältnis der beiden Isomeren bestimmen.

Was die Konfiguration der aus der Allozimtsäure erhaltenen, bei 121° schmelzenden Phenylglycerinsäure betrifft, so muß ihr unter der wohl begründeten Annahme, daß der Allozimtsäure die maleinartige Formel I zukommt, die Formel Ia zukommen:



Allozimtsäure, Schmp. 66°.

Phenylglycerinsäure, Schmp. 121°.

dementsprechend kommen der gewöhnlichen Zimtsäure und der aus dieser erhaltenen Phenylglycerinsäure 141° folgende Formeln zu:



Gewöhnl. Zimtsäure, Schmp. 133°.

Phenylglycerinsäure, Schmp. 141°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1287 [1883].

<sup>2)</sup> Ebenda 30, 1604, 1608 [1897].

Bekanntlich haben Plöchl und Mayer<sup>1)</sup> gefunden, daß die Säure 121° sich in zwei optisch aktive Komponenten spalten läßt, was mit der van't Hoff'schen Theorie übereinstimmt; denn eine intramolekulare Kompensation ist ausgeschlossen, wenn eine Phenylgruppe eine Carboxylgruppe nicht gerade kompensiert, und daß dieses nicht der Fall ist, geht aus der Tatsache hervor, daß die beiden ganz analog konstituierten Zimtsäuredibromide in optisch aktive Komponenten gespalten sind<sup>2)</sup>. Andererseits ist es den genannten Forschern nicht gelungen, die Säure 141° optisch zu spalten, was jedoch nicht die Möglichkeit ausschließt, daß sie doch racemisch ist.

Plöchl und Mayer (l. c.) deuten jedoch diese Tatsachen in entgegengesetzter Richtung; sie teilen nämlich der gewöhnlichen Zimtsäure die Formel I, der Phenylglycerinsäure 141° die Formel Ia und andererseits der Allozimtsäure und der Phenylglycerinsäure die Formeln II und IIa zu.

Sie stützen sich bei dieser Auffassung wesentlich auf das Mißlingen der Spaltungsversuche mit der Säure 141°. Aber ein negatives Ergebnis dieser Art kann nicht entscheidend beweisen, daß eine Substanz intramolekular kompensiert ist, wie sie es von der Säure 141° behaupten; und in diesem speziellen Fall ist eine solche Annahme besonders gewagt, weil ihr die Tatsache gegenübersteht, daß eine Kompensation einer Phenylgruppe mit einer Carboxylgruppe in einer ganz ähnlich gebauten Verbindung nicht stattfindet. Wenn man eine solche Auffassung der hier in Frage kommenden Körper dauernd behaupten will, muß man auch alle diejenigen Tatsachen, die für die maleinoide Konstitution der Allozimtsäure sprechen, in umgekehrter Richtung plausibel deuten können.

#### Experimentelles.

Oxydation der Allozimtsäure nach Michael<sup>3)</sup>. 1 g Allozimtsäure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und bis 100 ccm verdünnt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde bis 1° abgekühlt und unter stetigem Umrühren bei 1—2° tropfenweise eine abgekühlte Lösung von 2.3 g Kaliumpermanganat in 115 ccm Wasser zugesetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch, welches stark nach Benzaldehyd roch und alkalisch reagierte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 1604, 1607 [1897].

<sup>2)</sup> Ebenda **26**, 1664, [1893] **27**, 2041 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **34**, 3665 [1901].

wurde durch Filtration von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd befreit und bis ca. 50 ccm eingeengt. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure schieden sich 0.1 g eines weißen flockigen Niederschlags aus, welcher unscharf bei 118° schmolz. Aus Wasser und weiter aus Ligroin umkrystallisiert wurde, diese Substanz in die für Benzoesäure charakteristischen seidglänzenden Nadeln übergeführt, welche scharf bei 122° schmolzen, leicht sublimierten, in Äther und Chloroform leicht löslich waren und mit Natriumamalgam die Benzaldehydreaktion gaben. Es lag also Benzoesäure vor. Das Filtrat von dem genannten Niederschlag wurde nun portionsweise mit seinem 30-fachen Volum Äther ausgeschüttelt, wodurch wieder 0.35 g Säure gewonnen wurden. Daraus wurde mit Ligroin 0.11 g Benzoesäure ausgezogen. Das Übrige wurde in Natronlauge aufgenommen, mit Essigsäure schwach sauer gemacht und durch Fällung mit Calciumchlorid von Oxalsäure befreit. Erhalten wurden 0.20 g Calciumoxalat. Das Filtrat wurde endlich mit Salzsäure versetzt und mit seinem 100-fachen Volum Äther ausgeschüttelt, wodurch 25 mg Säure erhalten wurden, wovon nur 15 mg in Benzol löslich waren und ein weißes Pulver bildeten. Wahrscheinlich bestand es aus Phenylglycerinsäure; die kleine Menge machte aber eine weitere Reinigung und Untersuchung unmöglich.

#### Darstellung des Allozimtsäure-methylesters.

3 g Allozimtsäure wurden in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salpetersäure neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt. Das so erhaltene und gut getrocknete Silbersalz, 4.9 g, erhitze man zusammen mit 40 ccm absolutem Äther und 5 g Methyljodid im Rohr 1 Stunde bei 100° in einem beweglichen Schießofen. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 2.85 g roher Ester gewonnen, welcher bei 0.10 mm destilliert 2.60 g bei 49° siedenden Ester lieferte, welcher ein farbloses, stark lichtbrechendes, ziemlich dickflüssiges Öl bildet.

#### Oxydation des Allozimtsäure-methylesters.

1.6 g des genannten Esters wurden in 320 ccm absolutem Alkohol gelöst, 1.6 g Kaliumcarbonat in 10 ccm Wasser zugesetzt und zu der so erhaltenen Flüssigkeit zwischen — 17° und — 15° tropfenweise 2 g Kaliumpermanganat, in 400 ccm Wasser gelöst, während 2 Stunden zugesetzt. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser bis zur Trübung versetzt und diese Flüssigkeit ausgeäthert, wodurch 0.6 g unveränderter Ester zurückgewonnen wurden. Die ausgeätherte Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade stark

eingengt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit ihrem 100-fachen Volum Äther ausgeschüttelt, wodurch 1.1 g Krystallmasse erhalten wurde. Sie wurde in Aceton gelöst, Wasser zugesetzt und das Gemisch im Vakuum über Schwefelsäure zum Trocknen gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, wodurch 0.32 g Säure ungelöst zurückblieben, die fast ganz aus Benzoesäure bestanden. (Charakteristische Nadeln, Schmp. 122°, Benzaldehydreaktion.) Die bei dem Macerieren erhaltene wäßrige, saure Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert und die 4-fache Menge Alkohol zugefügt, wodurch 0.40 g Ammoniumoxalat, entsprechend 0.25 g Oxalsäure, sich krystallinisch ausschieden. Das Filtrat ging durch Eintrocknen im Vakuum über Schwefelsäure in 0.50 g Krystallmasse über, welche, in Schwefelsäure aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, 0.39 g krystallisierte, rohe Phenylglycerinsäure gab. Sie wurde in der Weise gereinigt, daß sie in Methylal gelöst und der Lösung Benzol zugefügt wurde, wonach das Methylal wieder abdestilliert wurde. Bald nachher schieden sich seidenglänzende Nadelbündel aus, die bei 121° schmolzen. Bei weiterem Umkrystallisieren, sowohl in der beschriebenen Weise wie mit absolutem Äther, blieb der Schmelzpunkt unverändert. Dasselbe war auch der Fall, als die Säure mit einer Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121° fein zusammengerieben wurde, welche aus Phenylchlormilchsäure dargestellt war. Wie diese gab sie auch eine bei 157° schmelzende Phenylbrommilchsäure, wenn man sie, in rauchender Bromwasserstoffsäure gelöst, 3 Tage sich selbst überließ und das ausgeschiedene Produkt aus Chloroform umkrystallisierte.

Die Verbrennungsanalyse gab folgendes Resultat:

0.1893 g Sbst.: 0.4152 g CO<sub>2</sub>, 0.0942 H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.30, H 5.55.

Gef. » 59.80, » 5.58.

Christiania, Universitätslaboratorium, Juni 1908.