

393. Emil Erlenmeyer: Zimtsäuren verschiedenen Ursprungs.

(Mitbearbeitet von O. Herz und G. Hilgendorff.)

[Mitteilung aus der Kaiserl. Biologischen Anstalt zu Dahlem bei Berlin.]

(Eingeg. am 30. Juni 1909; vorgetr. in der Sitzung vom 28. Juni vom Verf.)

Wie ich schon in der ersten Abhandlung erwähnt habe, steht bei der Bearbeitung der Zimtsäuren als einziges brauchbares Unterscheidungsmerkmal die verschiedene Krystallisationsart der Storaxzimtsäure und der synthetischen Zimtsäure aus Äther zur Verfügung.

Mit Hilfe dieses allerdings ungewöhnlichen Unterscheidungsmittels gelang es, zu zeigen, daß die synthetische Zimtsäure nach verschiedenen, in der kürzlich veröffentlichten Abhandlung¹⁾ mitgeteilten Methoden in zwei unter einander und von der synthetischen Säure verschiedene Säuren, die Storaxsäure und die Heterosäure, zerlegt werden kann, welche bei der Analyse einen Unterschied in der Zusammensetzung nicht erkennen ließen.

In welchem Verhältnis die getrennten Säuren in der synthetischen Säure enthalten sind, läßt sich heute noch nicht mit Sicherheit sagen, da die Resultate der Mischung und die der Trennung, die natürlich nicht quantitativ verläuft, nicht übereinstimmen; wohl aber kann man nach den gemachten Beobachtungen behaupten, daß die durch Trennung gewonnenen Säuren sich recht verschieden verhalten.

Da die genannten Säuren sich nicht nur in Löslichkeit, im Schmelzpunkt, in der Flüchtigkeit der Ester, im Geruch und ganz besonders im Krystallisationsvermögen bei der Abscheidung aus Wasser und Äther, sondern auch chemisch in der Reaktionsgeschwindigkeit unterscheiden, ergab sich die Aufgabe, festzustellen, wodurch die Verschiedenheit der beiden Säuren bedingt sei.

Die Antwort auf diese Frage erfolgte aus der weiteren Untersuchung ganz von selbst.

1. Nachweis der Heterosäure in der natürlichen Storaxsäure.

Da es bisher nicht gelang, die als Heterosäure bezeichnete Substanz in meßbaren Krystallen zu erhalten, wohl aber deren Dibromid, aus welchem, wie erwähnt, die Heterosäure wieder abscheidbar ist, so wurden bereits vor mehr als einem Jahr Proben der Dibromide der Storaxsäure, der synthetischen und der Heterosäure Hr.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 502 ff. [1909].

Priv.-Doz. Dr. Fock zur Untersuchung übergeben. Nach einer vorläufigen Untersuchung teilte dieser mir mit, daß alle drei Dibromide verschieden seien, daß aber das aus Storaxsäure gewonnene Dibromid auch einige besser ausgebildete Krystalle des Heterodibromids enthalte.

Da man nach den Erfahrungen, welche bei den Mischungen von Storax- α - und Hetero- α -säure gemacht wurden, nicht imstande ist, anzugeben, ob eine Säure, welche äußerlich die Form der Storaxsäure aufweist, auch zu 100 % aus ihr besteht, oder ob sie noch Heterozimtsäure enthält, so war es notwendig, zu untersuchen, ob sich aus der käuflichen Storaxsäure nicht doch noch geringe Mengen synthetischer oder Heterozimtsäure abscheiden ließen. Diese Möglichkeit war um so weniger von der Hand zu weisen, als sich bei der Krystallisation der verschiedenen natürlichen Säuren — untersucht wurden bisher die folgenden:

1. Zimtsäure aus Storax,
2. » » Perubalsam,
3. » » Hondurasbalsam,
4. » » *Alpinia malacensis*,
5. » » Cassiaöl,
6. » » natürlicher Allozimtsäure, durch Umwandlung mit Acetanhydrid gewonnen —,

welche alle die äußere Form der Storaxsäure besitzen, Unterschiede in ihrem Wachstum zeigten, ähnlich denen, wie sie zwischen den an Storaxsäure reichen Mischungen beobachtet worden waren.

Zum Unterschied von diesen natürlichen Säuren besaß die nach dem Verfahren von Ducceschi¹⁾ und Spiro²⁾ aus Bluteiweiß gewonnene Zimtsäure den Charakter der synthetischen Zimtsäure.

Zur Entscheidung obiger Frage wurden bei zwei Versuchen von ca. 100 g Storaxzimtsäureester die höchst siedenden Anteile und der Rückstand, welche ihrer Mengen nach nur sehr gering waren, herausgearbeitet. Bei einem Versuch ging die Hauptmenge bis 271° über und gab bei der Verseifung Storaxzimtsäure; ein sehr kleiner Anteil ging von 271—275° über und lieferte bei der Verseifung äußerst dünne, nach Art der Storaxsäure umgrenzte Krystalle, welche bereits den sehr charakteristischen Geruch der Heterozimtsäure deutlich erkennen ließen. Der Rückstand endlich gab synthetische Zimtsäure.

Bei dem zweiten Versuch wurde aus dem Rückstand Hetero- β -zimtsäure erhalten.

Besondere Versuche ergaben, daß Storaxester durch Erhitzen zwar stark zersetzt wird, daß dabei aber weder synthetische noch Heterozimtsäure entsteht.

¹⁾ Hofmeisters Beiträge 1, 342 [1901].

²⁾ Ibidem 1, 347 [1901].

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß auch die Pflanze, wenn auch sehr untergeordnet, Heterozimtsäure bildet und es warf sich die Frage auf: Verläuft die Synthese der Zimtsäure in der Pflanze vorzugsweise zugunsten der Storaxzimtsäure, oder bildet auch die Pflanze zuerst synthetische Zimtsäure und wird dann die Hauptmenge der gebildeten Heterozimtsäure in der Pflanze getrennt und in andere Körper übergeführt oder aber vermag die Pflanze die sich bildende Heterozimtsäure in Storaxsäure zu verwandeln?

Um bezüglich dieser Frage Anhaltspunkte zu gewinnen, mußte man auch die nach anderen synthetischen Methoden hergestellten synthetischen Zimtsäuren in den Kreis der Untersuchung ziehen.

2. Über die nach anderen synthetischen Methoden dargestellten Zimtsäuren.

a) Aus Benzalacetone.

Die Darstellung der Zimtsäure aus Benzalacetone nach dem Verfahren von Meister, Lucius & Brüning durch Erhitzen mit unterchlorigsaurem Natrium wurde bisher dreimal vorgenommen. Bei allen drei Versuchen entstanden Gemische von Storax- und Heterozimtsäure.

Einmal wurde eine Krystallisation von Storaxsäure neben Heterozimtsäure, wie bei der früher beschriebenen Trennung der synthetischen Zimtsäure durch Krystallisation, ein zweites Mal wurde ein Gemisch dünner Storaxkrystalle neben synthetischer Säure und nur einmal synthetische Zimtsäure gewonnen.

Trennungsversuche an dem angewandten Benzalacetone konnten bisher noch nicht in Angriff genommen werden.

b) Zimtsäure aus Benzalmalonsäure.

Stellt man nach der Methode von Claisen und Crismer¹⁾ durch Erhitzen gleicher Teile Benzaldehyd Malonsäure und einem halben Teil Eisessig auf dem Wasserbad Benzalmalonsäure dar und zersetzt die beim Erkalten abgeschiedene, gut krystallisierte Säure durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Nachlassen der Kohlensäureentwicklung, so hinterbleibt, nach der Abtrennung gebildeter Allozimtsäure mit Ligroin, eine Zimtsäure, die sich aus ätherischer Lösung in ziemlich dicken Tafeln von der Form der Storaxzimtsäure abscheidet.

Aus der Eisessigmutterlauge gelang es aber, bei einem Versuch eine leichter lösliche, der zuerst ausgeschiedenen Benzalmalonsäure ähnliche, aber schlechter krystallisierende Säure herauszuarbeiten,

¹⁾ Ann. d. Chem. **218**, 135 [1883].

welche sich 2° tiefer zersetzt und welche bei der Zersetzung eine Zimtsäure von dem Charakter der Heterozimtsäure lieferte.

Bei einem Versuch wurde die aus der Mutterlauge gewonnene Benzalmonsäure und die zuerst abgeschiedene Säure innig gemischt und die Mischung sodann der Zersetzung unterworfen. Die so erhaltene Zimtsäure ließ sich von der gewöhnlichen synthetischen Zimtsäure nicht unterscheiden.

Als das obige Gemisch der beiden Benzalmonsäuren mit wenig Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt worden war, gab die beim Erkalten abgeschiedene Benzalmonsäure nach der Zersetzung schon recht dicke, gut ausgebildete Storaxsäure-Krystalle. Die Untersuchung der Benzalmonsäure soll noch weitergeführt werden.

Ein Versuch, durch Eisessig in derselben Weise auch die synthetische Zimtsäure zu trennen, gelang nicht; vielmehr besaß die auskrystallisierte Säure noch unverändert den Charakter der synthetischen Säure.

c) Zimtsäure, nach der Methode von Claisen und Erlenmeyer dargestellt.

Wie Claisen ¹⁾ und ich ²⁾ fast gleichzeitig gefunden haben, lassen sich Essigester und substituierte Essigester mit Benzaldehyd durch Natrium zu Zimtsäureestern und α -substituierten Zimtestern kondensieren. Ein früher durch Verseifung derart gewonnenen Zimtesters dargestelltes Zimtsäurepräparat zeigte vollkommene Übereinstimmung mit der durch die Perkinsche Reaktion erhaltenen synthetischen Zimtsäure.

Aus alledem ist ersichtlich, daß bei den drei erwähnten Methoden synthetische Zimtsäure erhalten werden kann, und daß die bei den Zimtsäuren beobachteten Unterschiede auch bei anderen Benzylidenverbindungen auftreten.

Die bisher untersuchten synthetischen Bildungsweisen der Zimtsäure lassen noch die Annahme zu, daß die Verschiedenheit der beiden Komponenten der synthetischen Zimtsäure von der doppelten Bindung abhängig ist.

Dieser Annahme widersprechen aber die Resultate bei der Zimtsäuresynthese nach Aronstein und Hollemann ³⁾ durch Reduktion der Phenylpropioisäure mit Zinkstaub und Eisessig.

d) Zimtsäure aus Phenylpropioisäure.

Bei den ersten Versuchen wurde käufliche Phenylpropioisäure reduziert. Die entstandene Zimtsäure erwies sich als Storaxsäure.

¹⁾ Diese Berichte **23**, 977 [1890]. ²⁾ Ann. d. Chem. **275**, 12 [1893].

³⁾ Diese Berichte **22**, 1181 [1889].

Weitere Versuche mit Phenylpropiolsäure, die aus synthetischem Zimtester selbst dargestellt war, führten zu demselben Resultat.

Bei allen Versuchen wurde fast genau die Hälfte der berechneten Menge Zimtsäure erhalten, die andere Hälfte der Phenylpropiolsäure zersetzt sich offenbar, wie der intensive Geruch nach Phenylacetylen, der bei jeder Reduktion bemerkbar ist, zeigte.

Man könnte daher vermuten, daß eine der Heterozimtsäure entsprechende Phenylpropiolsäure bei der Reduktion der Zersetzung anheimfällt.

Bei einem Versuche ließen sich aus der essigsauren Mutterlauge lauge geringe Mengen von synthetischer Zimtsäure herausarbeiten.

Daß die aus Storaxsäure dargestellte Phenylpropiolsäure bei der Reduktion gleichfalls Storaxsäure lieferte, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Die Ausbeute war jedoch bei dieser Phenylpropiolsäure besser. Aus 2.5 g konnte bis zu 2 g Zimtsäure erhalten werden. Vollständig ließ sich aber auch hier die Bildung von Phenylacetylen nicht vermeiden.

Zur weiteren Aufklärung der Verhältnisse wurde nun aus Heterozimtsäureester Phenylpropiolsäure dargestellt. Die aus Benzol in schönen Nadeln krystallisierende Phenylpropiolsäure läßt sich ihrem Aussehen nach nicht von der aus Storaxsäure unterscheiden, zeigte aber, neben dieser am gleichen Thermometer erhitzt, einen um 2° höheren Schmelzpunkt, nämlich bei 138°.

Bei dem ersten Reduktionsversuch gab diese Hetero-phenylpropiolsäure etwa ein Drittel der angewandten Säure an Heterozimtsäure.

Bei einer anderen Reduktion wurde Zimtsäure von synthetischem Charakter erhalten und wieder bei anderen Versuchen Storaxzimtsäure.

Diese Inkonstanz in den Resultaten legte die Vermutung nahe, daß bei der Reduktion gleichzeitig Umwandlungen vorkommen können.

Die Verschiedenheit der Zimtsäuremengen, die bei den Versuchen mit den beiden Phenylpropiolsäuren verschiedener Herkunft erhalten wurden, macht es wahrscheinlich, daß die beiden Propiolsäuren verschieden leicht zersetzt werden.

Die Tatsache aber, daß man von Heterozimtsäure über die Phenylpropiolsäure zu der Heterozimtsäure zurückgelangen kann, beweist, daß die die Storaxsäure in der synthetischen Zimtsäure begleitende Säure der Phenylacrylsäurereihe angehören muß, sonst könnte sie sich nicht durch alle diese Umwandlungen erhalten.

Früher habe ich schon mitgeteilt, daß die aus synthetischer Zimtsäure dargestellte β -Bromzimtsäure bei der Resubstitution von Brom gegen Wasserstoff synthetische Säure zurückliefert. Nach den Ergebnissen bei der Reduktion der Phenylpropiolsäure muß man schließen,

daß die Ursache der Verschiedenheit nicht in der Seitenkette zu suchen ist, vielmehr mußte sie sich in dem aromatischen Rest auffinden lassen.

Vor der Beschreibung dahingehender Versuche erscheint es angezeigt, zu beweisen, daß bei der Kondensation von gewöhnlichem Benzaldehyd mit Natriumacetat und Acetanhydrid nicht nur nach der für gewöhnlich angewandten Vorschrift, sondern auch bei anderen Versuchsbedingungen synthetische Zimtsäure entsteht.

e) Zimtsäure, nach der Perkinschen Reaktion gewonnen.

Es hat sich gezeigt, daß bei einigen der bisher beschriebenen Darstellungsmethoden der Zimtsäure die Mengenverhältnisse von Storaxsäure und Heterozimtsäure recht wechseln, was sich kaum anders erklären läßt, als durch die Annahme, daß die gleichen Ausgangsprodukte je nach den Reaktionsbedingungen bald mehr bald weniger von den beiden Säuren zu liefern imstande sind. Es war daher festzustellen, innerhalb welcher Grenzen die bei der Perkinschen Reaktion gebildete Zimtsäure einen konstanten synthetischen Charakter besitzt.

Da sowohl alle von Kahlbaum im Laufe der Jahre bezogenen Präparate von synthetischer Zimtsäure als alle aus früherer Darstellung stammenden, sowie die im Verlauf der Untersuchung durch achtstündiges Erhitzen eines Gemisches von 2 Teilen Benzaldehyd, 3 Teilen Acetanhydrid und 1 Teil wasserfreiem Natriumacetat auf dem Drahtnetz oder im Ölbad gewonnener Zimtsäuren übereinstimmend den synthetischen Charakter besaßen, so durfte man wohl mit Recht annehmen, daß die Perkinsche Reaktion unter den genannten Bedingungen konstante Resultate liefert.

Es war aber von Interesse, festzustellen, ob nicht Abänderungen in den Reaktionsbedingungen eine Veränderung des Reaktionsproduktes zur Folge haben. Als nächstliegende Abänderungen der Reaktionsbedingungen kommen in Betracht solche in bezug auf Reaktionstemperatur, ferner auf die Mengenverhältnisse der angewandten Reagenzien und endlich in bezug auf die Reaktionsdauer.

Die in großer Zahl angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

Eine Erhöhung der Reaktionsdauer von 8 auf 16, auf 32 Stunden brachte bezüglich der entstandenen synthetischen Zimtsäure keinen Unterschied hervor.

Statt des sonst üblichen Mengenverhältnisses 2 : 1 : 3 von Aldehyd zu Natriumacetat zu Acetanhydrid wurden die folgenden Verhältnisse untersucht:

1 : 1 : 3, 2 : 2 : 9, 1 : 1 : 6, 4 : 4 : 5, 1 : 1 : 2, 2 : 2 : 3.

Alle diese Ansätze lieferten jedoch synthetische Zimtsäure.

Auch im Einschlußrohr bei 200° wurde keine Storaxsäure erhalten.

Diese Versuche lehrten also, daß die Zimtsäuresynthese unter den angeführten Reaktionsbedingungen konstant verläuft, und es handelte sich in der Folge darum, zu untersuchen, ob es nicht möglich ist, den die synthetische Zimtsäure liefernden Benzaldehyd zu trennen in einen Bestandteil, aus dem bei der Kondensation direkt Storaxsäure und einen, aus dem Heterozimtsäure entsteht.

394. Emil Erlenmeyer: Die Abhängigkeit der Unterschiede bei den Zimtsäuren von dem Ausgangsmaterial.

(Mitbearbeitet von O. Herz und G. Hilgendorff.)

[Mitteilung aus der Kaiserl. Biologischen Anstalt zu Dahlem bei Berlin.]

(Eingeg. am 30. Juni 1909; vorgetr. in der Sitzung vom 28. Juni vom Verfasser.)

1. Nachweis, daß der Benzaldehyd in zwei verschiedenen flüchtige Bestandteile zerlegt werden kann, von denen der flüchtigere bei der Perkinschen Reaktion Storaxzimtsäure, der höchst siedende Anteil Heterozimtsäure liefert.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Ursache der Verschiedenheit von Storax- und Heterosäure auf den angewandten Benzaldehyd zurückgeführt werden muß, wurde daran gegangen, chlorfreien Benzaldehyd zu destillieren.

Hierbei ergab sich, daß der Benzaldehyd ebensowenig wie der synthetische Zimtester einen genauen Siedepunkt besitzt, sondern innerhalb eines Intervalls von recht vielen Graden übergeht. Bei häufig fortgesetzter Fraktionierung gelang es auch hier einen flüchtigeren Anteil und einen bei 182—184° übergehenden Anteil herauszuarbeiten. Da die bisher verarbeiteten Mengen noch nicht besonders groß waren, nehme ich von der Angabe von Siedepunkten vorerst Abstand.

Zur Befreiung von sauren Bestandteilen wurden die ätherischen Lösungen der beiden Benzaldehydfractionen mit Soda durchgeschüttelt und die nach dem Abdestillieren zurückbleibenden Benzaldehyde in die Perkinsche Reaktion gebracht. Die nach 8-stündigem Erhitzen gewonnenen Zimtsäuren zeigten verschiedene Löslichkeit. Die aus der flüchtigsten Fraktion erhaltene Zimtsäure gab bei der Krystallisation aus Äther dünntaflige Storaxzimtsäure, während die aus dem höchst siedenden Anteil des Benzaldehyds gewonnene Zimtsäure typische Hetero- β -säure war.