

571. C. Paal und Wilhelm Hartmann: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe.

VIII. Die stufenweise Reduktion der Phenyl-propionsäure.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. Okt. 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

In früheren Mitteilungen hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Gerum¹⁾, Roth²⁾ und Hartmann³⁾ über die Hydrogenisation einer Anzahl ungesättigter, organischer Verbindungen mit Kohlenstoffdoppelbindung berichtet. Die Reduktion geschah mittels gasförmigen Wasserstoffs in Gegenwart von kolloidalem Palladium⁴⁾, in einem Falle⁵⁾ auch unter Anwendung von kolloidalem Platin⁶⁾. Im Anschlusse an diese Versuche haben wir nun auch eine Säure mit Acetylenbindung und zwar die Phenyl-propionsäure, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot COOH$, der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium unterworfen.

Für die Hydrogenisation verwendeten wir die Säure in Form ihres Natriumsalzes, da das als Wasserstoff-Überträger dienende, nach dem Verfahren von Paal und Amberger dargestellte kolloidale Palladium (l. c.) durch Säuren als Adsorptionsverbindung von freier Protalbinsäure mit kolloidalem Palladium ausgefällt wird (l. c.).

Von der Phenylpropionsäure ist bekannt, daß sie durch Natriumamalgam in Hydrozimsäure (Phenylpropionsäure), durch Reduktion mit Zinkstaub in heißer Eisessiglösung nach Aronstein und Hollemann⁷⁾ dagegen in Zimsäure übergeht. Auf Grund dieser Bildungsweise schrieben die genannten Forscher der Zimsäure die maleinoide Konstitution zu. Diese irrthümliche Auffassung erscheint verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die maleinoide Iso- und Allozimsäure (Schmp. 57° und 68°) erst ein Jahr später durch C. Liebermann⁸⁾ aufgefunden wurden. Auf Grund des Verhaltens der Phenylpropionsäure gegen Natriumamalgam war vorauszusehen, daß die Säure bzw. deren Natriumsalz durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumsol zu Hydrozimsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, reduziert werden würde. Nicht voraussehen ließ

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2273 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 2282 [1908]; **42**, 1541 [1909].

³⁾ Diese Berichte **42**, 2239 [1909].

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 132 [1904]; **38**, 1398 [1905].

⁵⁾ Diese Berichte **41**, 2281 [1908]. ⁶⁾ Diese Berichte **37**, 124 [1904].

⁷⁾ Diese Berichte **22**, 1181 [1889].

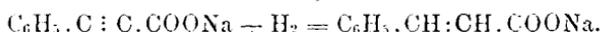
⁸⁾ Diese Berichte **23**, 141, 2510 [1890]; **24**, 1101 [1891]; **27**, 2037 [1894].

sich dagegen der Verlauf der Halbreduktion, d. h. wenn nur 1 Molekül Wasserstoff auf 1 Molekül der Säure zur Einwirkung gelangte.

M. P. de Wilde¹⁾ hat schon vor langer Zeit das Acetylen der katalytischen Reduktion mittels Wasserstoff und Platin unterworfen und gefunden, daß der Kohlenwasserstoff durch überschüssigen Wasserstoff glatt zu Äthan reduziert wird. Als Wilde aber weniger Wasserstoff anwandte, als zur vollständigen Überführung des Acetylens in Äthan erforderlich war, entstand nicht Äthylen, sondern wieder Äthan, während der Überschuß des Acetylens unangegriffen blieb.

Auch nach der Methode von Sabatier²⁾ bildet sich aus Acetylen nur wenig Äthylen neben überwiegend Methan und höheren Kohlenwasserstoffen. Bei der elektrolytischen Reduktion des Acetylens wird nach J. A. Nieuwland³⁾ ebenfalls nur wenig Äthylen gebildet.

Nach diesen beim Acetylen, allerdings unter anderen Versuchsbedingungen, gemachten Beobachtungen war es nicht ausgeschlossen, daß auch die katalytische Halbreduktion der Phenylacetylen-carbonsäure (Phenylpropionsäure) keinen glatten Verlauf nehmen und sich, neben unangegriffenem Ausgangsprodukt überwiegend Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure) bilden würde. Entgegen dieser Möglichkeit verläuft aber nach unseren Versuchen die Halbreduktion überraschend glatt nach der Gleichung:



Bei dem Übergang des Acetylderivates in das Äthylenderivat mußte primär die maleinoide Form der Zimtsäure entstehen, welche bekanntlich nach den interessanten Beobachtungen Einar Biilmanns⁴⁾, die durch C. Liebermann⁵⁾ im wesentlichen bestätigt wurden, in drei Modifikationen existiert. Da die katalytische Hydrogenisation sich nach unserem Verfahren bei Zimmertemperatur vollzieht und auch die Isolierung des Reduktionsproduktes ohne äußere Wärmezufuhr vor sich geht, so war primär die Entstehung der labilsten der drei Modifikationen, nämlich der von E. Erlenmeyer sen.⁶⁾ zuerst dargestellten Isozimtsäure vom Schmp. 38° bzw. 42° (Biilmann) zu erwarten. In der Tat erhielten wir auch bei unseren ersten Versuchen, die im vergangenen Winter bei niedriger Lufttemperatur

¹⁾ Diese Berichte **7**, 353 [1874].

²⁾ Chem. Zentralbl. **1899**, I, 1270; **1900**, II, 167, 168.

³⁾ Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1585.

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 182, 1443 [1909].

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 1027 [1909].

⁶⁾ Diese Berichte **23**, 3139 [1890]; Ann. d. Chem. **287**, 1 [1895]. — A. Michael, diese Berichte **34**, 3640 [1901].

angestellt worden waren, ausschließlich die Erlenmeyersche Isosäure neben geringen Mengen neutraler Nebenprodukte und bei Anwendung höherer Temperatur die Liebermannsche Allosäure, Schmp. 68° (l. c.). Und nun gelang bei späteren Darstellungen ohne Anwendung von Wärme die Isolierung der labilsten Modifikation nicht mehr infolge der Infektiosität der Allosäure. Es entstand dann beim Verdunsten der Lösungen in offenen Gefäßen immer nur letztere Säure. Im letzten Sommersemester wurden dann die Versuche in einem anderen Laboratoriumsraum fortgesetzt. Auch hier entstand primär die niedrigst schmelzende, labilste Modifikation, die sich aber nicht isolieren ließ, da sie sich, noch nicht ganz frei von Nebenprodukten, bei der zur Zeit der Versuche herrschenden hohen Lufttemperatur beim Herausnehmen aus der Kältemischung immer wieder verflüssigte. Als diese flüssige Säure, in leicht flüchtigem Petroläther kalt gelöst, der Krystallisation an der Luft überlassen wurde, resultierte nun die Liebermannsche Isosäure vom Schmp. $57-58^{\circ}$ (l. c.), die aber beim längeren Stehen an der Luft und im diffusen Tageslicht sich allmählich ebenfalls in die stabilste der drei Modifikationen, die Allosäure, Schmp. 68° , umwandelte. Nachdem dann mit der so erhaltenen Allosäure verschiedene Krystallisationsversuche ausgeführt worden waren, konnte bei weiteren Reduktionen, wenn die Petrolätherlösungen im gleichen Raum, in dem mit der Allosäure gearbeitet worden war, in offener Schale zur Krystallisation hingestellt wurden, auch die bei $57-58^{\circ}$ schmelzende Isosäure nicht mehr erhalten werden. Es resultierten dann infolge Infektion durch die Allosäure nur mehr Krystalle der letzteren.

Für die präparative Gewinnung der bisher schwer zugänglichen maleinoiden Modifikationen der Zimtsäure nach unserem Verfahren ist die leichte Veränderlichkeit der beiden niedriger schmelzenden Formen jedoch belanglos, da sich die stabilere Allosäure nach den schönen Versuchen von Biilmann und C. Liebermann (l. c.) in erstere umwandeln läßt und sich auch beim Arbeiten unter aseptischen Kautelen die beiden labileren Modifikationen direkt aus der Phenylpropionsäure durch Halbreduktion darstellen lassen.

Die glatte Überführung der Phenyl-propionsäure in die trimorphe Allosäure liefert zugleich einen neuen Beweis für deren sterische Konfiguration.

Halbreduktion der Phenyl-propionsäure.

(1 Mol. H_2 : 1 Mol. $C_6H_5.C_2.COOH$.)

Für die Reduktionsversuche diente uns das von Paal und Gerum¹⁾ beschriebene »Schüttelrohr«. Nachdem dieses und die damit

¹⁾ Diese Berichte **41**, 813 [1908].

verbundene Gasbürette mit reinem Wasserstoff gefüllt worden waren, wurde in der l. c. beschriebenen Art die wäßrige Lösung von kolloidalem Palladium und phenylpropionsaurem Natrium¹⁾ unter Vermeidung des Luftzutritts in das Schüttelrohr eingesaugt, worauf sofort die Übertragung des Wasserstoffs durch das Palladiumsol auf das Natriumsalz begann, die durch Schütteln²⁾ beschleunigt wurde.

1 g Phenylpropionsäure erfordert zur Halbreduktion 152.3 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm).

Da unsere Versuche bei Zimmertemperatur und unter dem jeweilig herrschenden Luftdruck ausgeführt wurden, so mußte das theoretisch erforderliche Normalvolumen an Wasserstoff in jenes Volumen umgerechnet werden, welches dem zur Zeit des Versuchs abgelesenen Luftdruck und der Temperatur des Versuchsraumes entsprach. Bei den ersten Versuchen gingen wir von 0.5 g oder 1 g Phenylpropionsäure bzw. den entsprechenden Mengen des Natriumsalzes aus.

Für die Reduktionsversuche dienten 4 Palladiumpräparate mit 61.33, 61.6, 67.0 und 67.86 % Pd, und zwar kamen bei 0.5—2.5 g Phenylpropionsäure 0.05 g Pd, bei größeren Quantitäten des Natriumsalzes 0.1 g Pd entsprechende Mengen der Palladiumpräparate in Anwendung. Bei 0.5—2.5 g der Säure betrug das Volumen der das Natriumsalz und Palladiumsol enthaltenden wäßrigen Lösung 15—25 ccm, bei 5 g Säure 40 ccm. Die Reduktion verlief bei bewegtem Schüttelrohr rasch und war auch bei Anwendung größerer Mengen der Säure in weniger als 1 Stunde beendet. Unbedingt erforderlich ist, daß der Versuch sofort unterbrochen wird, wenn die an der Gasbürette abzulesende, berechnete Menge Wasserstoff verbraucht ist, damit nicht der im Schüttelrohr vorhandene Wasserstoff weiter reduzierend wirken kann.

Es wurde daher, wenn die für die Halbreduktion berechnete Menge Wasserstoff verschwunden war, die Schlauchverbindung zwischen Bürette und Schüttelrohr rasch gelöst und der in diesem vorhandene Wasserstoff herausgeblasen. Da der Inhalt unserer Gasbüretten nur 100 ccm betrug, so mußte bei Verwendung von mehr als 0.5 g Phenylpropionsäure die Bürette wiederholt mit Wasserstoff gefüllt und dann wieder mit dem Schüttelrohr verbunden werden.

Bei Versuchen mit 5 g Phenylpropionsäure, die zur Halbreduktion 761.5 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) brauchen, haben wir daher an Stelle der Gasbürette als Gasbehälter einen Literkolben aus starkwandigem Glase benutzt, der einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen trug. Durch die eine Bohrung ging das bis an den Boden des Kolbens reichende Gaszuleitungsrohr, durch die andere ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das nur ungefähr 0.5 cm in den Kolbenhals hineinragte und zum Ab- und Zufluß des Sperrwassers diente.

¹⁾ Von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

²⁾ Diese Berichte 42, 1543 [1909].

Für den Versuch wurde der Kolben samt Zu- und Ableitungsröhren mit möglichst luftfreiem Wasser gefüllt, dann mit der Mündung nach unten an einem Stativ befestigt und mit Hilfe von Gasbüretten die für die Halbreduktion berechnete Menge Wasserstoff (s. o.) in den Kolben eingefüllt. Ebenso wurde das Schüttelrohr mit reinem Wasserstoff beschickt, 5.76 g phenylpropioislaures Natrium (= 5 g Säure) und die 0.1 g Pd entsprechende Menge kolloidales Palladium in Wasser gelöst, das Gemisch auf 40 ccm verdünnt und mit Hilfe einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette in das Schüttelrohr eingesaugt. Dann wird dieses unter Vermeidung des Luftzutritts (l. c.) mit dem Gasleitungsrohr des Kolbens, das zweite, kurze, zur Zuführung des Wassers dienende Rohr mit der Wasserleitung verbunden und der Schüttelapparat in Gang gesetzt. Man läßt nun Wasser unter ganz geringem Druck in den Kolben strömen und treibt so nach Maßgabe seines Verbrauchs den Wasserstoff in das Schüttelrohr.

Wenn aller Wasserstoff im Kolben verschwunden ist, löst man die Verbindung zwischen diesem und dem Schüttelrohr und bläst sofort den darin vorhandenen Wasserstoff zur Vermeidung weiter gehender Reduktion heraus.

In den zahlreichen, auf diese Weise ausgeführten Halbreduktionen betrug die Versuchsdauer bei 2.5 g Phenylpropioisäure 25—30 Minuten, bei 5 g Säure zwischen 48 und 55 Min. Nach beendigter Hydrogenisation spült man die Lösung aus dem Schüttelrohr, säuert sie unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt nun mehrmals mit Äther aus. Die vereinigten, ätherischen Auszüge enthalten neben geringen Mengen von Nebenprodukten als Hauptprodukt die

Allozimtsäure¹⁾, Schmp. 42° (Isozimtsäure von E. Erlenmeyer sen., Schmp. 38°).

Um sie zu isolieren, haben wir den Ätherauszug mit wäßriger Sodalösung behandelt. Im Äther bleiben die neutralen Nebenprodukte zurück, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine angenehm nach Styrax riechende, durch harzige Substanz braun gefärbte, allmählich krystallinisch erstarrende Masse bilden, aus welcher man durch Destillation im Wasserdampfstrom eine sehr geringe Menge Phenyl-acetylen erhielt, das durch Überführung in die Silberverbindung charakterisiert wurde. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige, aus Harz und einer neutralen, krystallinischen Substanz bestehende Rückstand blieb vorläufig ununtersucht.

Die durch Einleiten von Luft oder längeres Stehen von Äther befreite, die Isosäure als Natriumsalz enthaltende Sodalösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die sich ausscheidende ölige Säure mehrmals mit käuflichem Pentan (Sdp. 29—31.5°)

¹⁾ Dem Vorschlage Biilmanns (l. c.) entsprechend, bezeichne ich die drei Modifikationen der maleinoiden Zimtsäure als Allozimtsäure unter Hinzufügung ihrer Schmelzpunkte.

ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel, dessen Menge ungefähr 80—100 cm beträgt, in einem Kölbchen, durch das trockne Luft hindurchgesaugt wird, verflüchtigt. Die Isosäure scheidet sich anfangs ölig ab, erstarrt aber infolge der starken Verdunstungskälte bald zu halbkugeligen, aus feinen Nadelchen bestehenden Aggregaten. Wie schon eingangs erwähnt, bekamen wir die Säure bei unseren ersten Versuchen, als wir die beiden höher schmelzenden Modifikationen noch nicht in Händen hatten. Damals erhielten wir sie nicht nur auf die vorbeschriebene Weise, sondern auch durch Ausziehen der angesäuerten Sodalösung mit Äther. Die ätherischen Auszüge wurden in offenen Schalen bei Winterkälte verdunstet und hinterließen einen öligen Rückstand, aus dem sich die Säure strahlig-krystallinisch abschied. Schmp. 38°. Bei einem anderen Versuche wurde das mit Äther extrahierte Rohprodukt mit Kalkmilch geschüttelt, das in Wasser leicht lösliche Calciumsalz mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die ölige Abscheidung ausgeäthert. Der Verdunstungsrückstand erstarrte nach längerer Zeit krystallinisch. Die Substanz wurde durch Aufstreichen auf porösen Ton von einer geringen öligen Beimengung befreit und in Alkohol gelöst. Wir erhielten die Isosäure so in weißen Blättchen vom Schmp. 37—38.5°. Die Säure weist somit denselben Schmelzpunkt auf, den auch E. Erlenmeyer angibt. Den von Biilmann (l. c.) beobachteten Schmelzpunkt 41—42° konnten wir nicht finden, wahrscheinlich weil unsere Säure noch nicht völlig rein war. Die Ausbeute an nicht umkrystallisierter Isosäure beträgt ungefähr 80% der theoretischen Menge. Die Isosäure erwies sich verhältnismäßig beständig. Sie konnte in offener Schälchen bei niedriger Temperatur ein paar Wochen unverändert aufbewahrt werden. Erst als in demselben Raume auch mit der Allosäure, Schmp. 68°, gearbeitet wurde, trat die Umwandlung der niedrigst schmelzenden Modifikation in die Allosäure ein. Bei weiteren Darstellungen erhielten wir bei der Krystallisation in offenen Gefäßen die Isosäure überhaupt nicht mehr, sondern es resultierten unscharf schmelzende Gemische, die beim Umkrystallisieren vollständig in die bei 68° schmelzende Form übergingen.

Allozimtsäure, Schmp. 57—58°. (C. Liebermanns Isozimtsäure.)

Wie schon angegeben, erhielten wir diese Säure im vergangenen Sommer, als wir in einem Raume, der noch nicht durch Krystallkeime der Allosäure, Schmp. 68°, infiziert war, die niedrigst schmelzende Modifikation wieder darzustellen versuchten. Als die Lösungen

des mittels Soda gereinigten Reduktionsprodukts in Pentan oder niedrig siedendem Petroläther im trocknen Luftstrom verdunstet wurden, erstarrten zwar durch die Verdunstungskälte die Rückstände zu krystallinischen, warzen- und nierenförmigen Gebilden, die aber schmolzen, wenn das Kölbchen die damals herrschende, hohe Lufttemperatur wieder angenommen hatte. Die ölige Säure wurde dann, in viel leichtflüchtigem Petroläther gelöst, in offenen Schalen zur Krystallisation hingestellt.

Wir bekamen so aus langen, weißen Nadeln zusammengesetzte Halbkugeln, die auf porösem Ton von etwas öliger Substanz befreit und nochmals aus leichtflüchtigem Petroläther umkrystallisiert wurden. Die Krystalle fingen bei 53—54° an zu sintern und schmolzen bei 57—58°.

0.1135 g Sbst.: 0.3022 g CO₂, 0.056 g H₂O. — 0.1128 g Sbst.: 0.3026 g CO₂, 0.0577 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 72.92, H 5.46.
Gef. » 72.6, 73.1, » 5.5, 5.7.

Auch die bei 57—58° schmelzende Modifikation ist gegen Infektion durch die bei 68° schmelzende Allosäure ziemlich empfindlich. Bei nachfolgenden Versuchen, als im gleichen Arbeitsraum mit der letzteren Säure Krystallisationsversuche angestellt worden waren, gelang die Darstellung der Isosäure, Schmp. 57—58°, nicht mehr, wenn ihre Lösungen behufs Krystallisation in offenen Gefäßen hingestellt wurden. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten dann unscharfe Schmelzpunkte zwischen 55° und 63°; bei längerem Stehen an der Luft näherten sich dann die Schmelzpunkte mehr und mehr dem der Allosäure. Besonders rasch wurde diese Umwandlung erzielt, wenn die Gemische der beiden Modifikationen nochmals aus Petroläther umkrystallisiert wurden.

Allozimtsäure, Schmp. 68°.

Die C. Liebermannsche Allozimtsäure (l. c.) wurde zum ersten Male im vergangenen Winter von uns erhalten, als wir das Rohprodukt der Halbreduktion des phenylpropionsäuren Natriums, wie es durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther gewonnen wird, nach Neutralisation mit Soda zur Gewinnung der stark riechenden, indifferenten Nebenprodukte im Wasserdampfströme destillierten. Als dann die sodaalkalische Lösung, nach Entfernung der nichtflüchtigen, neutralen Nebenprodukte mittels Filtration, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde, erstarrte der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende, gelbliche, ölige Rückstand nach längerem Stehen zu großen, durchsichtigen, tafelförmig ausgebildeten Krystallen der Allosäure,

die in etwas ölige Substanz eingebettet waren. Daneben schied sich nach einiger Zeit noch eine sehr geringe Menge feiner Nadelchen aus, von welchen die Allosäure durch Auskochen mit niedrig siedendem Petroläther, der die feinen Nadeln ungelöst läßt, getrennt wurde. Letztere erwiesen sich als Zimtsäure (s. u.) Wie schon angegeben, erhielten wir die Allosäure auch aus den beiden niedriger schmelzenden Modifikationen, teils infolge unbeabsichtigter Infektion, teils, und zwar noch rascher, durch direkte Impfung mit einer Spur Allosäure, Schmp. 68°.

Durch Krystallisation aus leichtflüchtigem Petroläther oder aus käuflichem Hexan gewannen wir die Säure in großen, nach der ersten Krystallisation noch gelblich gefärbten, gerippten Tafeln und Prismen, die nach abermaligem Umkrystallisieren farblos wurden. Schmp. 68°. Die Ausbeute an Allosäure betrug 70—80% der Theorie. Für die Analyse wurde die Säure aus Wasser umkrystallisiert.

0.1011 g Subst.: 0.2699 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 72.92, H 5.46.

Gef. » 72.81, » 5.66.

Die Mutterlaugen von den ersten Krystallisationen der Allosäure schieden beim vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels in geringer Menge eine ölige Säure ab, aus der beim Stehen noch etwas Allosäure auskrystallisierte.

Nach längerem Verweilen im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure wurde das Öl mechanisch von den Krystallen getrennt. Die Analyse des sauren Öls ergab folgendes Resultat:

0.1287 g Subst.: 0.3396 g CO₂, 0.0687 g H₂O.

Gef. C 71.96, H 5.72.

Nach einigen Tagen hatten sich aus diesem Öl wieder Krystalle abgeschieden. Das davon befreite, nur noch in geringer Menge vorhandene Öl wurde wieder analysiert:

0.2828 g Subst.: 0.7423 g CO₂, 0.1488 g H₂O.

Gef. C 71.59, H 5.63.

Das Öl enthält somit noch weniger Kohlenstoff und Wasserstoff wie die Hydrozimtsäure (s. u.) und ist zweifellos nicht einheitlich. Seine nähere Untersuchung steht noch aus.

Zimtsäure, Schmp. 132—133°.

Diese Säure findet sich in sehr geringer Quantität in den wäßrigen Mutterlaugen, die nach Behandlung des Rohprodukts der Halb-Reduktion mit Sodalösung, Ansäuern derselben und Ausschütteln mit Pentan oder Petroläther hinterbleiben (s. o. Allosäure, Schmp. 38°). Die in diesen Lösungsmitteln so gut wie unlösliche Zimtsäure wird

der sauren Mutterlauge durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Schüttelt man das durch Soda gereinigte Rohprodukt der Halbreduktion nicht mit den vorerwähnten Kohlenwasserstoffen, sondern mit Äther aus, so geht auch die Zimtsäure neben der trimorphen Allosäure in diesen über und bleibt dann beim nachfolgenden Behandeln des ätherischen Verdunstungsrückstandes mit Pentan oder Petroläther ungelöst (s. o. Allosäure, Schmp. 68°). Aus 10 g Phenylpropionsäure bekamen wir ungefähr 0.05 g Zimtsäure, Schmp. 132.5—133.5°, die zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert wurde.

0.0499 g Sbst.: 0.1339 g CO₂, 0.0254 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 72.92, H 5.46.

Gef. » 73.13, » 5.69.

Ganzreduktion der Phenyl-propionsäure.

Wie Paal und Gerum (l. c.) gezeigt haben, wird Zimtsäure durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium glatt zu Hydrozimtsäure (Phenyl-propionsäure) reduziert. Es war daher anzunehmen, daß auch die bei der Hydrogenisation der Phenylpropionsäure nach der gleichen Methode primär entstehende, niedrigst schmelzende Modifikation der malenoiden Zimtsäure mit überschüssigem Wasserstoff ebenfalls leicht in Hydrozimtsäure übergehen würde.

Die Hydrogenisationsversuche wurden in der schon beschriebenen Art im »Schüttelrohr« ausgeführt.

Beim 1. Versuch wurden 1.15 g phenylpropionsaures Natrium (= 1 g Säure) und 0.0746 g des 67.0-prozentigen, kolloidalen Palladiumpräparats (= 0.05 g Pd) in Wasser auf 19 cem gelöst. Nach zweistündiger Einwirkung fand keine Wasserstoffaufnahme mehr statt. Im ganzen wurden 306.4 cem Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht, in guter Übereinstimmung mit der theoretisch erforderlichen Menge von 304.6 cem (Norm.-Vol.).

Ein 2. Versuch wurde mit 5.76 g Natriumsalz (= 5 g Phenylpropionsäure) und der 0.1 g entsprechenden Menge eines 67.36-prozentigen Palladiumpräparats ebenfalls im Schüttelrohr angestellt.

Das Volumen des in Wasser gelösten Salzes und des Palladiumsols betrug 40 cem. Es wurden für die Hydrogenisation 1520 cem Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht, nahezu entsprechend der theoretischen Menge von 1523 cem (Norm.-Vol.).

Bei einem 3. Versuch ließen wir den Wasserstoff bei einem Überdruck von ungefähr $\frac{1}{3}$ Atmosphäre und bei einer Temperatur von 60—70° einwirken. Es resultierte wieder reine Hydrozimtsäure.

Eine weitergehende Hydrogenisation fand nicht statt. Die Isolierung der

Hydrozimtsäure, C₆H₅.CH₂.CH₂.CO₂H

geschah nach dem Ansäuern der Reduktionsflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther. Der ein-

geengten Ätherausschüttelung wurde die Säure durch Sodalösung entzogen. Die von Äther befreite, klare, sodaalkalische Lösung, angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert, lieferte nach dem Abdestillieren des mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Ätherauszugs die Säure als strahlig-krystallinische Masse, die aus leicht flüchtigem Petroläther in langen, farblosen Nadeln krystallisierte. Die Ausbeute betrug 75—80% der Theorie. Für die Analyse wurde die Säure aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 47—48°.

0.2268 g Sbst.: 0.5986 g CO₂, 0.1421 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.66

Gef. » 71.98, » 7.01.

Der Ätherauszug, welchem die Säure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen worden war, lieferte nach dem Verdunsten eine noch nicht näher untersuchte, angenehm riechende, neutrale Masse, die nach einiger Zeit zum Teil krystallinisch erstarrte. Der riechende Bestandteil war mit Wasserdämpfen flüchtig, aber nur in sehr geringer Menge vorhanden. Der nichtflüchtige Rückstand bildete ein Gemisch von krystallinischer und amorpher Substanz.

572. E. Wedekind: Über das Verhalten ungesättigter Gruppen in quartären Ammoniumsalzen und tertiären Sulfoamiden.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1909.)

Vor kurzem teilte Hermann Emde ¹⁾ in diesen Berichten Beobachtungen über die Spaltung quartärer Ammoniumsalze durch naszierenden Wasserstoff mit. Die in dieser Arbeit enthaltene Angabe, daß es nicht gelingt, an die Äthylendoppelbindung des Trimethylstyryl-ammoniumchlorides $N(CH_3)_3(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2)Cl$ Wasserstoff anzulagern, veranlaßt mich, in Kürze einige ähnliche Beobachtungen mitzuteilen, die ich schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. F. Oberheide gemacht habe.

Daß der Ammoniumkomplex tatsächlich die Eigenschaft besitzt, eine Kohlenstoffdoppelbindung gegen die Absättigung mit Wasserstoff resistent zu machen, geht schon aus älteren, z. T. publizierten Versuchen hervor; z. B. kann die Darstellung des *N*-Allyl-tetrahydrochinolins aus Chinolinjodallylat durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure bewirkt werden: daß die Doppelbindung dabei intakt

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2590 [1909].