

0.1367 g Subst.: 0.4008 g CO<sub>2</sub>, 0.1166 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 80.41, H 9.84.

Gef. » 79.96, » 9.56.

Das *p*-Methyl-thymol war bisher noch nicht beschrieben; es besitzt einen angenehmen Geruch, der von dem des Thymols vollkommen verschieden ist. Das Phenol ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; von kochendem Petroläther wird es reichlich aufgenommen und krystallisiert daraus in großen, schönen, glänzenden Rhomboedern, die bei 70° schmelzen.

In einer späteren Mitteilung beabsichtige ich, über die Reduktion von aromatischen Ketonen, Diketonen, Keton-alkoholen, cyclischen Ketonen und ungesättigten Säuren zu berichten.

Laboratorien von Parke, Davis & Co., Detroit, Mich.

Oktober 1913.

## 7. H. Rupe, H. Steiger und F. Fiedler: Einige Derivate der Zimtsäure.

(Eingegangen am 3. Dezember 1913.)

Um sie für optische Untersuchungen zu benutzen (zur Darstellung von Mentylestern), beabsichtigten wir, einige bisher noch nicht bekannte, in der Seitenkette alkylierte und phenylierte Zimtsäuren darzustellen. Die Synthese der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-zimtsäure aus Benzophenon und Brom-propionsäureester gelang erst nach Auffinden einiger Kunstgriffe; bei den Versuchen, das Chlorid dieser Säure zu erhalten, wurde ausschließlich ein Indonderivat (Phenyl-methyl-indon) gewonnen.

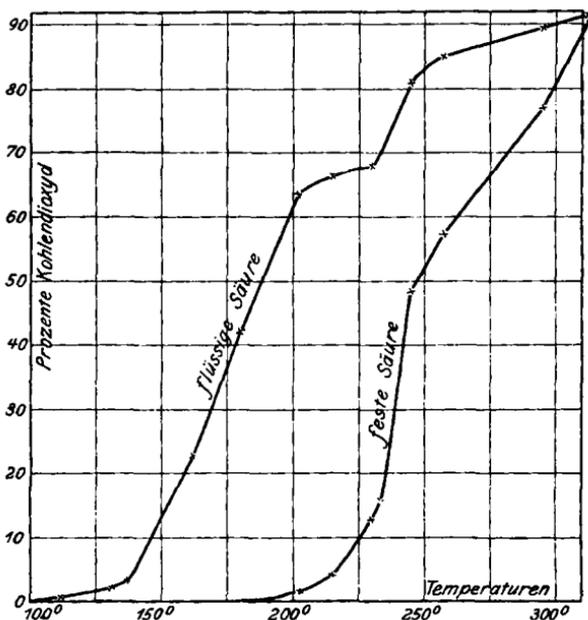
Die  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-zimtsäure entstand bei der Synthese aus Acetophenon und Brom-propionsäureester in 2 Formen, einer flüssigen und einer festen. Es sei hier erwähnt, daß schon früher, bei der Darstellung der  $\alpha$ -Methyl-zimtsäure (Phenyl-methacrylsäure) nach der Perkinschen Methode zwei Modifikationen von Raikow<sup>1)</sup> gefunden wurden, die höher schmelzende läßt sich hier durch Umkrystallisieren in die niedriger schmelzende verwandeln, weswegen Dain<sup>2)</sup> der letzteren die *trans*-, der ersteren die *cis*-Form erteilt; die beständige *trans*-Form bildet sich auch beim Destillieren der Säure.

Schröter<sup>3)</sup> beobachtete ferner bei der Synthese der  $\beta$ -Propyl-zimtsäure das Auftreten einer flüssigen (75-proz.) und einer festen

<sup>1)</sup> Raikow, B. 20, 3396 [1887].    <sup>2)</sup> Dain, C. 1898, I, 674.

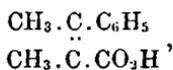
<sup>3)</sup> Schröter, B. 40, 1589 [1907].

(25-proz.) Form; die erstere ließ sich durch Behandeln mit Schwefelsäure in die letztere umlagern, die feste Säure ist hier die stabilere Form.

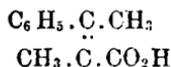


Ob die von uns erhaltene flüssige  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-zimtsäure ganz rein und frei von der festen Form ist, können wir nicht mit Gewißheit behaupten, es ist jedenfalls nicht ganz unmöglich, daß sie noch etwas von der letzteren enthält. Auf das eigentümliche Verhalten der flüssigen Modifikation beim Destillieren im Hochvakuum ist im experimentellen Teile hingewiesen, hier sei nur noch erwähnt, daß der Rückstand, der bei dem Erwärmen der flüssigen Säure auf Temperaturen über  $160^\circ$  hinterbleibt, aus der festen Form besteht. Es ist allerdings auch möglich, daß dieser Rest durch Umwandlung von der *cis*- in die *trans*-Form gebildet wurde, da letztere die stabilere ist. Erwähnt sei ferner noch, daß bei der teilweisen Verseifung, welche sich bei der Behandlung des Oxyesters (des ersten Produkts der Synthese) mit Ameisensäure vollzieht, bloß die feste Form der Säure entsteht, während bei der Verseifung mit Alkali das Gemisch beider erhalten wird. Bei der flüssigen Form bemerken wir beim Erwärmen schon von  $131^\circ$  an eine deutliche Kohlensäure-Abspaltung (2%), diese nimmt dann rasch zu, bei  $162^\circ$  haben wir schon 23%  $\text{CO}_2$  und bei  $202^\circ$  63.5%.

Bei derselben Temperatur von 202° beginnt bei der festen Form die Abspaltung der Kohlensäure gerade bemerkbar zu werden mit 2% CO<sub>2</sub>. Zunächst steigen die Ausbeuten an Kohlendioxyd langsamer an als bei der flüssigen Form, doch beginnt dann bei 230° eine energische Zersetzung, die bei 245° 48.5% CO<sub>2</sub> liefert, bei der gleichen Temperatur aber erhalten wir aus der flüssigen Form schon 80.7%, also fast das Doppelte. Während aber die Zersetzung der festen Säure bei höheren Temperaturen rasch und durchaus gleichmäßig fortschreitet, ist dies, wie unsere Kurve zeigt, bei der flüssigen Form nicht in dem Maße der Fall, indem hier die Kurve etwas unregelmäßig und von 257° an flacher verläuft, als bei der festen Form. Bei 312° geben beide Säuren ungefähr die gleiche Menge Kohlensäure ab, ca. 91% der theoretisch möglichen. Die, wenigstens bis 257°, bedeutend rascher verlaufende CO<sub>2</sub>-Abspaltung bei der flüssigen Form lassen für diese eine Konfiguration zu, bei der jene Zersetzung begünstigt wird; es ist dies zweifellos die *cis*-Form (*allo*-Form)



so daß für die viel schwieriger und langsamer sich zersetzende feste Säure die *trans*-Form



sich erübrigt, in Übereinstimmung mit der Zimtsäure, wo die *cis*- oder *allo*-Form einen zum Teil sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzt.

Merkwürdig ist, daß beide Säuren bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium ein Dihydroderivat geben, dessen Schmelzpunkt beträchtlich höher liegt, als der der festen Dimethylzimtsäure. Dafür verhält sich die *p*-Methyl- $\alpha$ , $\beta$ -dimethyl-zimtsäure insofern normal, als ihr Hydrierungsprodukt 50° tiefer schmilzt als die ungesättigte Säure. Schröter<sup>1)</sup> gelang es, die ölige Propylzimtsäure durch Auflösen in Schwefelsäure in die feste Form umzulagern. Dieser Versuch mißlang mit unserer flüssigen Säure, weil sie dabei in ein Indon übergeht (Schmp. ca. 70°), das ein Oxim liefert vom Schmp. ca. 180°<sup>2)</sup>; aus demselben Grunde ließ sich auch aus dem Chlorwasserstoff-Additionsprodukte der flüssigen Form die feste Form nicht durch Behandeln mit Alkalien erhalten.

<sup>1)</sup> Schröter, B. 40, 1590 [1907].

<sup>2)</sup> Da wir nur sehr wenig Substanz hatten, so sind diese Angaben nicht ganz sicher.

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -oxy-hydrozimtsäure-äthylester  
und -säure,  $C_6H_5.C(OH)(C_6H_5).CH(CH_3).CO_2C_2H_5$ .

20 g Benzophenon, 24 g Brom-propionsäureester und 8 g Zinkspäne, durch kurzes Liegenlassen in verdünnter Bromwasserstoffsäure angeätzt, werden mit einem Gemisch von 40 ccm wasserfreiem Benzol und 20 ccm Toluol am Rückflußkühler 1 Stunde gekocht, ohne daß man das Kühlwasser laufen läßt. In dem Maße, wie das Benzol abdunstet, geht die Reaktion langsam vor sich, nur daran erkennbar, daß sich die Flüssigkeit allmählich gelb und dunkler färbt<sup>1)</sup>. Man läßt dann das Kühlwasser laufen und erhält noch eine halbe Stunde im schwachen Sieden. Zersetzen mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure, Ausäthern. Der Ester bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, je nach der Konzentration der Lösungsmittel feine, dünne Nadeln oder dicke, kantige, weiße Prismen vom Schmp. 101—102°.

0.1216 g Sbst.: 0.3378 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.02, H 7.09.

Gef. » 75.77, » 7.41.

Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser, konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe.

Die Verseifung dieses Esters machte Schwierigkeiten, sie gelang erst, als der Körper mit Salzsäure (spez. Gew. 1.19) im Bombenrohr 3 Stunden bei 150° erhitzt wurde, die Ausbeute ist allerdings sehr unbefriedigend. Die Oxyssäure bildet weiße, mikroskopisch feine Nadelchen vom Schmp. 182° (aus verdünntem Alkohol), leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser.

0.1309 g Sbst.: 0.3587 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.96, H 6.29.

Gef. » 74.74, » 6.76.

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-zimtsäure,  $C_6H_5.C(C_6H_5):C(CH_3).CO_2H$ .

Nach vielen vergeblichen Versuchen, aus dem Oxyester Wasser abzuspalten, gelang endlich die direkte Umwandlung in die Zimtsäure unter gleichzeitiger Wasserabspaltung und Verseifung. Während Eisessig, Ameisensäure oder Schwefelsäure für sich allein ohne Wirkung waren, führte ein Gemisch von Essigsäure und verdünnter Schwefelsäure zum Ziele.

Man löst 9 g Oxyester in 150 g kochendem Eisessig und gibt durch den Rückflußkühler allmählich 75 g verdünnte Schwefelsäure (1 Tl. reine Säure, 2 Tle. Wasser) hinzu, dann kocht man noch 3—4 Stunden. Die Reaktion ist beendet,

<sup>1)</sup> Mit Benzol allein als Lösungsmittel erfolgt keine Reaktion, mit Toluol allein wird diese zu heftig, und es bildet sich viel Harz.

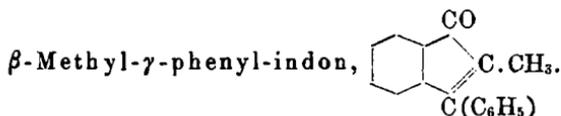
wenn eine Probe beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser kein Öl mehr abscheidet, sonst gibt man noch einige Kubikzentimeter konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Ist dagegen die sonst etwas grüne Farbe der Flüssigkeit dunkel geworden, so muß man noch etwas Eisessig hinzufügen. Nach dem Erkalten krystallisiert die Säure größtenteils in langen, dünnen Nadeln aus, der Rest wird durch Wasser ausgefällt. Zur Reinigung löst man die rohe Säure in stark verdünnter Natronlauge (das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich) und schüttelt mit Äther unveränderten Oxyester aus, dann wird mit Salzsäure ausgefällt.

Die reine Verbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße, transparente Prismen, die bei 163° schmelzen. Ausbeute 7 g statt berechnet 7,5 g.

0.1370 g Sbst.: 0.4072 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O. — 0.1027 g Sbst.: 0.3034 g CO<sub>2</sub>, 0.0549 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.64, H 5.92.  
Gef. • 81.06, 80.75, • 6.30, 5.98.

Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich, konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit dunkelgrüner Farbe auf. Die Salze, auch mit den Alkalimetallen, sind alle nicht leicht löslich.



Bei den Versuchen, das Chlorid dieser Säure darzustellen, konnte nur ein Indon-Derivat erhalten werden, das aus dem primär gebildeten Chlorid unter Abspaltung von Salzsäure entstanden war.

3 g der Säure wurden mit 15 g Thionylchlorid erwärmt bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum hinterbleibt eine rötliche Krystallmasse, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert rotgelbe Blättchen bildet vom Schmp. 86—87°.

0.1203 g Sbst.: 0.3847 g CO<sub>2</sub>, 0.0586 g H<sub>2</sub>O. — 0.1166 g Sbst.: 0.3718 g CO<sub>2</sub>, 0.0572 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 87.24, H 5.49.  
Gef. • 87.21, 86.96, • 5.44, 5.48.

Das Indon ist nur in heißem Alkohol leicht löslich und schwer mit Wasserdampf flüchtig. Es bildet sich übrigens auch beim Arbeiten mit Phosphorchloriden, nur ist die Ausbeute besser mit Thionylchlorid.

Semicarbazon. 2 g Phenyl-methyl-indon in Alkohol gelöst wurden mit einer Lösung von 2 g Semicarbazid-chlorhydrat und 2 g Kaliumacetat bis zur Lösung und darauf noch etwa 20 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten kommt das Semicarbazon krystallisiert heraus. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es rotgelbe, unregelmäßig viereckige Plättchen, die bei 200—201° schmelzen und sich nur in kochendem Alkohol leicht lösen.

0.1206 g Sbst.: 0.3241 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O. — 0.1308 g Sbst.: 17.8 ccm N (15°, 730 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 73.59, H 5.45, N 15.19.

Gef. » 73.29, » 5.53, » 15.23.

Oxydationsversuche mit Permanganat unter verschiedenen Bedingungen lieferten nun Benzoesäure.

*α,β-Dimethyl-phenyl-hydracrylsäure-äthylester,*  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(OH)(CH<sub>3</sub>).CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

110 g Acetophenon, 162 g Brom-propionsäureäthylester, 70 g (angeätztes) Zink wurden in 200 g reinem Benzol in üblicher Weise in Reaktion gebracht. Es wurden 150 g des Oxyesters erhalten (75% der Theorie) vom Sdp. 139—140° unter 9 mm und 144—145° unter 13 mm Druck. Farbloses Öl von angenehmem Geruch.

0.1009 g Sbst.: 0.2616 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.23, H 8.16.

Gef. » 70.44, » 8.05.

*α,β-Dimethyl-zimtsäure,* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(CH<sub>3</sub>):C(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H.

1 Vol. des Oxyesters und 2 Vol. technische Ameisensäure von 85% wurden so lange gekocht, bis die anfangs klare Lösung sich stark getrübt hatte, was nach etwa 6 Stunden der Fall war. Dann fällte man den Ester durch Eingießen in Wasser aus, nahm in Äther auf und schüttelte diese Lösung mehrere Male mit kleinen Mengen Sodalösung gründlich durch. Aus den alkalischen Auszügen konnten beim Ansäuern nicht unbedeutende Mengen freier (durch Verseifung entstandener) Säure gewonnen werden, 50 g Oxyester lieferten neben 22 g Zimtsäureester 3 g Säure, daneben wurde unveränderter Oxyester erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 55% der Theorie an Ester, die nicht weiter verbessert werden konnte, es ist eben nicht zu vermeiden, daß etwas Kohlendioxyd abgespalten wird unter Bildung von Dimethyl-styrol. Nach dreimaligem Fraktionieren besaß der Ester den Sdp. 129.5—130° unter 12 mm. Er ist ein gelbliches Öl von angenehmem Geruche.

0.2622 g Sbst.: 0.7329 g CO<sub>2</sub>, 0.1882 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.42, H 7.90.

Gef. » 76.23, » 8.03.

Zur Verseifung kochte man mit Kalilauge (Lauge 1 : 1 + 2 Tle. H<sub>2</sub>O), nach dem Ansäuern der klaren Lösung fällt die Säure ölig aus. Man nimmt mit Äther auf, wäscht mit Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach dem Abdunsten des Äthers, zuletzt im Vakuum unter Durchleiten von trockner Luft, bleibt ein gelbliches Öl zurück. Manchmal sofort, mitunter erst nach mehreren Tagen entstehen darin

nadelförmige Krystalle, bis sich schließlich das Ganze in einen Krystallbrei verwandelt. Nach mehrwöchentlichem Stehen wird über Asbest abgesogen. Aus dem ölig gebliebenen Anteil scheiden sich dann, selbst nach einjährigem Stehen, keine Krystalle mehr ab. Die Verseifung lieferte im Durchschnitt 85% der Theorie an Säuregemisch, dieses selbst besteht aus (im Mittel) 13% der festen und 87% der flüssigen Form. Dazu kommt noch die feste Säure, die bei der Behandlung des Oxyesters mit Ameisensäure direkt entsteht und mit der durch alkalische Verseifung gewonnenen identisch ist.

**Feste Form der Dimethyl-zimtsäure.** Aus Gasolin umkrystallisiert bildet sie schöne, oft 1—2 cm lange weiße Nadeln, die in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind, mit Ausnahme von kaltem Wasser und kaltem Gasolin. Der Schmelzpunkt liegt bei 112—113°.

I. 0.1450 g Sbst.: 0.3980 g CO<sub>2</sub>, 0.0914 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1288 g Sbst.: 0.3542 g CO<sub>2</sub>, 0.0824 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1646 g Sbst.: 0.4530 g CO<sub>2</sub>, 0.1046 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.1017 g Sbst.: 0.2805 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O.



Ber. C 74.96,

H 6.87.

Gef. » I. 74.86, II. 75.00, III. 75.06, IV. 75.22, » I. 7.05, II. 7.15, III. 7.10, IV. 6.84.

(I. und II. mit Ameisensäure erhalten, III. und IV. mit Kalilauge.)

**Flüssige Form der Dimethyl-zimtsäure.** Es wurde versucht, die rohe Säure, ein dickes, gelbliches Öl, unter vermindertem Drucke zu destillieren. Unter 10—12 mm zersetzte sie sich jedoch etwas unter Kohlendioxyd-Abspaltung. Dafür destillierte sie im Hochvakuum unzersetzt über. Es wurde bei ungefähr  $\frac{1}{10}$  mm Druck gearbeitet, dabei stieg die Temperatur zuerst auf 118—120°, fiel aber von da an allmählich, obgleich die Temperatur des Ölbades, und, soweit wir es feststellen konnten, der Druck konstant blieb. Bei einem Versuche ging die Hauptmenge bei 114—107°, bei der zweiten Destillation bei 109—98° über.

0.2380 g Sbst.: 0.6540 g CO<sub>2</sub>, 0.1492 g H<sub>2</sub>O. — 0.1836 g Sbst.: 0.5040 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O.



Ber. C 74.96, H 6.87.

Gef. » 74.94, 74.84, » 7.01, 6.81.

#### Verhalten der beiden Formen beim Erhitzen.

Genau abgewogene Mengen der beiden Säuren (ungefähr 0.5 g) wurden in ein Reagensglas gebracht, das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung ging ein Glasrohr bis fast auf den Boden des Reagensglases, durch welches getrockneter und gereinigter Wasserstoff in langsamem Strome eingeleitet wurde, durch das andre wurden die Zersetzungsgase (CO<sub>2</sub>) ab-

geleitet. Zur Kondensation der Dämpfe passierten diese zunächst einen kleinen Rückflußkühler; dann ein mit Glasscherben und Glaswolle beschicktes Rohr, dann kam ein Chlorcalciumrohr und schließlich der Kaliapparat. Das Reagensglas selbst wurde in einem geeigneten Heizmantel von den Dämpfen der verschiedenen Heizflüssigkeiten von genau bekanntem Siedepunkt umspült. Für jede Temperatur wurden mehrere Bestimmungen ausgeführt, die Resultate schwanken um 1%. Die Zeit des Erhitzens betrug genau eine Stunde. Die gefundenen Zahlen bedeuten die Mengen des abgespaltenen Kohlendioxydes bezogen auf die theoretisch mögliche = 100%. Bei längerem Erhitzen wird natürlich mehr Kohlendioxyd abgespalten; so lieferte z. B. die feste Säure bei einstündigem Erhitzen auf 257° 67.6% CO<sub>2</sub>, bei zweistündigem 83%. Doch sahen wir von länger dauerndem Erhitzen ab, um die verschiedenen Fehlerquellen nicht noch mehr zu vergrößern. Der Rückstand war beim Arbeiten mit der flüssigen Modifikation stets eine braune intensiv riechende Flüssigkeit; die feste Säure hinterließ, wenn nicht über 230° erhitzt worden war, Krystalle von unveränderter Säure.

Zur Untersuchung der Rückstände nahm man sie in Äther auf und schüttelte mit Sodalösung durch. Wurde diese angesäuert, so fiel nicht nur beim Arbeiten mit der festen, sondern auch mit der flüssigen Form, sobald höher als auf 162° erwärmt worden war, die feste Säure aus. Ihr Gewicht wurde jedesmal festgestellt, es stimmte innerhalb der Versuchsfehler mit demjenigen überein, das man nach der Menge der zersetzten Substanz erwarten mußte. Der von den sauren Anteilen befreite Äther hinterließ nach dem Abdunsten ein angenehm riechendes Öl. Unter 11 mm Druck destilliert wurden 2 Fraktionen erhalten, bei 70—75° und bei 80°. Klages<sup>1)</sup> gibt für Dimethyl-styrol den Sdp. 191—193° an. Zur näheren Untersuchung reichte unser Material leider nicht.

Äthylester der festen Säure. Das trockne Silbersalz wurde mit Jodäthyl und etwas Alkohol im Rohr einige Stunden bei 100° erwärmt. Der Siedepunkt des so gewonnenen Esters war genau der gleiche (12 mm : 130°) wie der des Körpers, der aus dem Phenyl-methyl-oxy-hydrozimtsäureester durch Kochen mit Ameisensäure erhalten worden war.

Dibromid. Zu einer Chloroformlösung der Säure gab man unter Eiskühlung so lange Brom in Chloroform, bis die rote Farbe nicht mehr schwand. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde mit etwas Bisulfit durchgerieben und unter Wasser stehen gelassen, das dicke Öl wurde allmählich fest. Aus Gasolin umkrystallisiert bildet das Dibromid weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Zersetzungspunkt 110°.

0.1732 g Sbst.: 0.1930 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 47.42. Gef. Br 47.58.

<sup>1)</sup> Klages, B. 35, 264 [1902].

Menthylester der flüssigen Säure,  $C_{11}H_{11}O_2 \cdot C_{10}H_{19}$ .

Die Versuche, das Chlorid der Säure mittels Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid darzustellen, gaben sehr schlechte Ausbeuten, wir nehmen an wegen Indon-Bildung, obgleich ein Indon-Derivat hier nicht isoliert werden konnte. So benutzten wir zur Gewinnung des Menthylesters ein von Mc Kenzie<sup>1)</sup> häufig gebrauchtes Verfahren, in dem wir 5.5 g Säure mit dem doppelten des theoretisch nötigen Gewichtes Menthol im Wasserbade erhitzen unter zeitweiligem Durchleiten von Chlorwasserstoff, wir konnten dabei das Auftreten von Wassertropfen deutlich feststellen. Nach siebenstündigem Erhitzen war die Masse braun geworden, der Menthylester wurde auf die übliche Weise isoliert, dabei konnten 1.5 g Säure, und zwar die feste Form, zurückerhalten werden. Das Gewicht des rohen Esters war 4.7 g, unter 14 mm ging er bei 198° als farbloses, dickliches Öl über.

0.1211 g Subst.: 0.3549 g  $CO_2$ , 0.1036 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{30}O_2$ . Ber. C 80.19, H 9.65.

Gef. » 79.93, » 9.57.

Der Ester zeigt aber noch schwache Chlorreaktion.

 $\alpha, \beta$ -Dimethyl-hydrozimtsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Die Hydrierung führten wir nach Paal-Skita aus.

Die Zimtsäure wurde mit Alkali genau neutralisiert, nach Zugabe einiger Kubikzentimeter kolloidaler Palladiumlösung wurde Wasserstoff unter 1 Atm. Druck eingeleitet, bis eine Probe (in Sodalösung) Permanganat nicht mehr reduzierte. Beide Formen der Zimtsäure gaben das gleiche Hydroderivat.

Die Hydrosäure bildet schöne, weiße, flächenreiche Krystalle, welche aus Gasolin umkrystallisiert, bei 137—138° schmelzen. Bei weiterem Umkrystallisieren sank der Schmelzpunkt auf 132°, wobei aus den Prismen breite, weiße Nadeln wurden. Nach mehrmaligem Umlösen fanden wir den Schmelzpunkt immer bei 130—131.5°. Die Substanz wurde schon vorher weich.

I. 0.1428 g Subst.: 0.3870 g  $CO_2$ , 0.0997 g  $H_2O$ . — II. 0.1534 g Subst.: 0.4182 g  $CO_2$ , 0.1068 g  $H_2O$ . — III. 0.1336 g Subst.: 0.3640 g  $CO_2$ , 0.0914 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O_2$ . Ber. C 74.11,

H 7.92,

Gef. » I. 73.91, II. 74.35, III. 74.36, » I. 7.82, II. 7.78, III. 7.66.

(I = Hydroderivat der festen, II und III der flüssigen Säure.)

Reduktion mit Natriumamalgam. In der Kälte oder bei Zimmer-temperatur war Natriumamalgam ganz ohne Einwirkung auf die Dimethyl-

<sup>1)</sup> Mc Kenzie, Soc. 89, 382 [1906].

zimsäure. Doch konnte 1 g der Säure mit 3-prozentigem Amalgam durch längeres Erwärmen und Schütteln auf dem kochenden Wasserbade vollständig reduziert werden, wobei ein 50-facher Überschuß an Amalgam nötig war. Die Dihydrosäure schmolz bei 137—138°, sie war zweifellos identisch mit der oben beschriebenen, obgleich der Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren nicht herunterging.

Chlorwasserstoff-Additionsprodukt der flüssigen Säure.

Unter Eiskühlung und sorgfältigem Abschluß von Feuchtigkeit wurde in die flüssige Säure trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einigen Stunden war ein dicker Krystallbrei entstanden. Nach dem Trocknen auf Ton krystallisierte man aus Benzin um, das Hydrochlorid wurde in glänzenden, zu Büscheln verwachsenen Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser unlöslich sind, beim Kochen damit sich zersetzen. Beim Behandeln dieser Verbindung mit alkoholischem Kali oder Kaliumacetat entstanden nur ölige Zersetzungsprodukte ohne Säure-Charakter.

0.2120 g Sbst.: 0.1392 g AgCl.

$C_{11}H_{12}O_2Cl$ . Ber. Cl 16.68. Gef. Cl 16.24.

*p-p*-Tolyl- $\alpha,\beta$ -dimethyl- $\beta$ -milchsäure-äthylester,  
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ .

27 g *p*-Tolyl-methyl-*keton*, 36 g  $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthyl-ester, 16 g Zink (angeätzt), 100 ccm reines trocknes Benzol. Wenn nach dem Anwärmen auf dem Wasserbade die Lösung sich zu trüben beginnt, kann die nun einsetzende Reaktion sich zu großer Heftigkeit steigern und etwa 15 Minuten ohne weitere Wärmezufuhr weiter verlaufen. Ohne daß wir die Ursache dafür ermitteln konnten, blieb gelegentlich diese starke Reaktion aus, die Ausbeute sinkt dann beträchtlich, sie beträgt im günstigsten Falle 69% der Theorie. Der Oxyester destilliert unter 10 mm Druck bei 149—150° als klare, schwach gelbe Flüssigkeit.

0.1236 g Sbst.: 0.3223 g  $CO_2$ , 0.0966 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{20}O_3$ . Ber. C 71.14, H 8.54.

Gef. » 71.12, » 8.76.

$\alpha,\beta,p$ -Trimethyl-zimsäure,  
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Auch in diesem Falle wurde 85-prozentige Ameisensäure zur Wasserabspaltung verwandt, hier genügte 3-stündiges Kochen, um die Reaktion zu Ende zu führen. Beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Soda nehmen die ersten Portionen Ameisensäure, die späteren freie, verseifte Methyl-zimsäure auf, und zwar lieferten 22 g des Oxyesters 1 g Säure neben 10 g Zimsäureester. Die Ausbeute ist also nicht sehr zufriedenstellend; setzt man das Kochen mit Ameisensäure länger fort, so steigt die Menge der Säure, die Ausbeute an

Ester sinkt, das Gesamtresultat bleibt dasselbe. Der Ester siedet unter 11 mm Druck bei 141—141.5°, hellgelbe Flüssigkeit.

0.1132 g Sbst.: 0.3200 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.01, H 8.32.

Gef. » 77.09, » 8.46.

Die Verseifung mit Kalilauge wurde, wie oben beschrieben, ausgeführt. Beim Ansäuern fiel die Säure entweder fest aus oder als bald erstarrendes Öl. Aus Gasolin umkrystallisiert, bildet der Körper Nadeln, aus verdünntem Alkohol schöne, weiße Plättchen vom Schmp. 163°.

0.1428 g Sbst.: 0.3964 g CO<sub>2</sub>, 0.9954 g H<sub>2</sub>O. — 0.1765 g Sbst.: 0.4896 g CO<sub>2</sub>, 0.1183 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.75, H 7.42.

Gef. » 75.71, 65.75, » 7.47, 7.49.

Bei dieser Synthese entstand die feste Form der Säure in so überwiegender Menge, daß die sehr kleine Menge der flüssigen Modifikation nicht zur Untersuchung genügte.

Die Krystalle<sup>1)</sup> gehören dem rhombischen Krystallsystem an. Sie sind durchwegs klein, mit schlecht ausgebildeten Flächen und Kanten. Größe bis 3 mm.

Die mir zur Untersuchung vorliegenden Krystalle traten in zwei verschiedenen Formentypen auf: in einem pyramidalen und einem nadeligen.

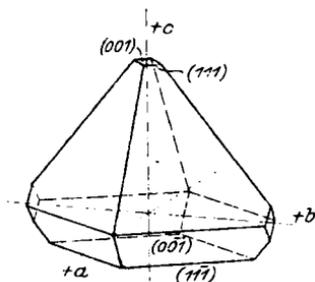
Bei den Krystallen mit pyramidalem Habitus herrscht eine Pyramide mit Polkantenwinkeln von 66°40' und 88°20' und dem Mittelkantenwinkel von 54°20' vor. Aus diesen Werten wurde das Achsenverhältnis berechnet a:b:c = 0.786:1:1.223 und diese Pyramide als Grundpyramide angenommen. Daneben tritt ein Brachypinakoid (010) auf, die Pyramidenecken auf der b-Achse abstumpfend. Die Basis 001 tritt immer auf mit ungleich ausgebildeten Flächen. Während eine Fläche sehr stark ausgebildet und mit Anwachstreifung versehen ist, tritt die andre Fläche stark zurück und verschwindet oft beinahe ganz.

Sehr selten ist noch eine flache Pyramide (661) vorhanden. Durch diese ungleiche Ausbildung der Basisfläche erscheinen die Krystalle hemimorph.

Bei den Krystallen mit nadeligem Habitus herrscht die Basis vor. Sie sind nach der a-Achse langgestreckt und nach der Basis schwachplattig. Als seitliche Begrenzung der Basisflächen tritt das Brachypinakoid 010 wieder auf. Die vordere Begrenzung wird durch die Grundpyramide (111) gebildet.

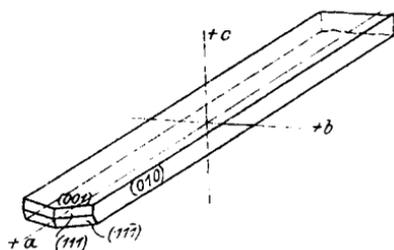
<sup>1)</sup> Wir verdanken die krystallographische Untersuchung Hrn. stud. phil. W. Grenouillet, der sie im mineralogischen Institute der Universität Basel ausführte.

Was die optischen Eigenschaften betrifft, so konnte man auf der Basis deutlich eine stumpfe Bisectrix und auf den Brachypinakoidflächen eine spitze Bisectrix austreten sehen.



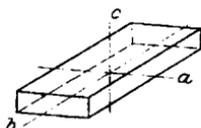
#### Pyramidaler Typus.

- (111) Grundpyramide
- (010) Brachypinakoid
- (001) Basis



#### Nadliger Typus.

- (001) Basis
- (010) Brachypinakoid
- (111) Grundpyramide



#### Optische Achsen.

- a = spitze Biss
- b = opt. Normale
- c = stumpfe Biss

Die optische Orientierung ist also folgende:

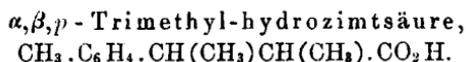
- b = a = spitze Bisectrix
- c = c = stumpfe Bisectrix
- a = b = optische Normale.

Die Krystalle sind demnach optisch negativ.

Das Mineral ist stark doppelbrechend; es konnten nur zwei Werte bestimmt werden. Die stärkste Lichtbrechung nach c hat einen Brechungsexponenten zwischen 1.78 und 1.85. Der Brechungsexponent der mittleren Lichtbrechung nach b ist 1.53.

Zum Schluß ist zu bemerken, daß die Flächen durchwegs schlecht spiegeln, weshalb sich Winkel und Achsenabschnitte nicht genauer angeben ließen. Ebenso ist zu bemerken, daß keine Spaltbarkeit auftritt.

Die Härte ist sehr gering, sie beträgt nur 1—1½.



Die Hydrierung des  $\gamma$ -Tolyl-Derivates wurde ebenfalls mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium ausgeführt, wie schon oben beschrieben.

Das Dihydroderivat kristallisiert aus Gasolin in weißen Nadeln vom Schmp. 113—114°.

0.1412 g Sbst.: 0.3890 g CO<sub>2</sub>, 0.1093 g H<sub>2</sub>O. — 0.1700 g Sbst.: 0.4687 g CO<sub>2</sub>, 0.1292 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.95, H 8.39.  
Gef. » 75.09, 75.19, » 8.67, 8.50.

Basel. Universitätslaboratorium.

### 8. J. Houben und K. Führer: Über ein Verfahren zur Darstellung von Hydramin-äthern und Hydraminen und einen neuen Weg zur Cholin-Reihe.

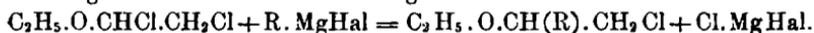
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1912.)

Trotzdem man durch Baeyer<sup>1)</sup> schon lange über die Konstitution des Cholins im klaren ist, sind die bis jetzt ausgearbeiteten Synthesen nicht so ergiebig, daß sie zu der Wichtigkeit und Verbreitung der Base im richtigen Verhältnis ständen, und das Gleiche gilt für die nächsten Verwandten des Cholins, so das Sepin, Aposepin, Homocholin und Muscarin, von welchem letzterem sogar die Konstitution nicht ganz sicher festgestellt ist.

Ausgehend von dem leicht zugänglichen asymmetrischen Dichloräthyläther haben wir einen Weg zur synthetischen Bereitung einer Anzahl hierher gehörigen Verbindungen ausarbeiten können.

Schon vor einigen Jahren zeigten wir<sup>2)</sup>, daß sich das reaktive  $\alpha$ -Chlor-Atom des Dichloräthers beim Zusammenbringen mit Organomagnesiumhaloid-Ätheraten mit Leichtigkeit gegen Alkyl- bzw. Aryl-Gruppen austauscht, während das  $\beta$ -ständige Halogen — und damit die Möglichkeit weiterer Umsetzungen — erhalten bleibt:



Dieses zweite Halogenatom geht erst beim Erhitzen der Reaktionsprodukte — alkylierter Glykol-chlorhydrinäther — mit Alkalien oder Aminbasen verloren, und zwar wird die Leichtigkeit, womit diese Eliminierung erfolgt, von der Art des zuerst eingeführten Radikals, wie nicht anders zu erwarten, merkbar beeinflusst. Die fixen Alkalien

<sup>1)</sup> A. Baeyer, A. 140, 306 [1866]; 142, 322 [1867]. — Man vergleiche A. Würtz, A. Suppl. 6, 116, 197 [1868].

<sup>2)</sup> J. Houben und K. Führer, B. 40, 4990 [1907].