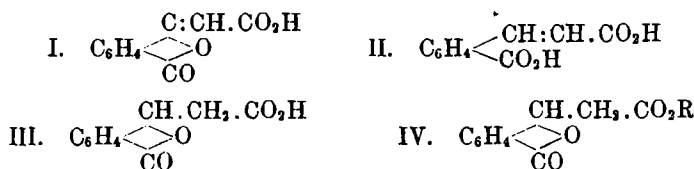


231. Rudolf Roth: Zur Kenntnis der Zimt-*o*-carbonsäure und *o*-Benzhydryl-essigcarbonsäure.

(Eingegangen am 30. April 1914.)

Zimtsäure lagert unter dem Einfluß von Eisessig-Schwefelsäure Phenole unter Bildung von Phenyl-hydrocumarinen¹⁾ an. Phthalyl-essigsäure (I)²⁾ sowohl wie Zimt-*o*-carbonsäure (II) sollten sich analog verhalten. Jedoch lieferte die erstere nur *o*-Acetophenon-carbonsäure, die durch ihr 1-Methyl-phthalazon identifiziert wurde, eine bereits bekannte, unter dem Einfluß von Säure stattfindende Reaktion.

Zimt-*o*-carbonsäure hatte Gabriel dargestellt, indem er die Phthalyl-essigsäure (I) zur *o*-Benzhydryl-essig-carbonsäure reduzierte und diese durch Eindampfen mit Alkali umlagerte.



Die Reduktion konnte ich wesentlich vereinfachen, indem ich elektrolytisch anstatt mit Natriumamalgam reduzierte. Die Vorteile dieses Verfahrens sind besonders bei Darstellung größerer Mengen so in die Augen springend, daß seine seltene Benutzung im Laboratorium erstaunlich ist, obwohl man die empfindlichste Abstufung des Reduktionspotentials in der Hand hat.

Auch bei der Zimt-*o*-carbonsäure trat jedoch die erwartete Anlagerung von Phenol nicht ein, sondern es erfolgte Umlagerung in *o*-Benzhydryl-essig-carbonsäure-anhydrid (III), die schon von Ehrlich und Benedikt³⁾ bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat beobachtet wurde. Wie Benzhydryl-essig-carbonsäure-anhydrid durch Alkali in Zimt-*o*-carbonsäure umgelagert wird, so tritt die umgekehrte Reaktion nicht nur beim Schmelzpunkt der Zimtsäure ein, sondern auch, wie ich fand, durch Erwärmen mit verdünnter Säure. Da das Anhydrid bei 150°, die Zimt-*o*-carbonsäure bei 183°, nach dem Erstarren aber, infolge der Umlagerung, bei erneutem Erhitzen bei 150° schmilzt, ist die Umlagerung leicht festzustellen.

An der umlagernden Wirkung von Säuren scheiterte der Versuch, Ester der Zimt-*o*-carbonsäure darzustellen. Mit Alkoholen wurden,

¹⁾ B. 24, 2582 [1891]; 25, 957 [1892].

²⁾ B. 10, 391, 1551, 2200 [1877]; 17, 2521, 2620 [1884]; 26, 952 [1893].

³⁾ M. 9, 529.

selbst in der Kälte, die auch direkt darstellbaren Ester des Benzhydril-essig-carbonsäure-anhydrids (IV) erhalten.

Experimentelles.

1. Darstellung der Zimt-*o*-carbonsäure.

20 g rohe Phthalyl-essigsäure wurden in 60 ccm 15-prozentiger Natronlauge gelöst und bis zur Anhellung der Lösung an einer Quecksilberkathode mit ca. 5 Amp. Stromdichte pro qdm reduziert. In einer Tonzelle mit verdünnter Lauge befand sich die eiserne Anode, und für Durchrühren wurde durch Einblasen von Bomben-Stickstoff gesorgt. Nach beendeter Reaktion wurde angesäuert, heiß filtriert und das beim Erkalten ausgeschiedene Benzhydril-essig-carbonsäure-anhydrid durch Eindampfen mit Alkali umgelagert. Die Ausbeute ist 75 %.

2. Umlagerung der Zimt-*o*-carbonsäure.

1 g der Säure wurde in 10 ccm Wasser suspendiert, einige Tropfen Salzsäure zugefügt und auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt. Nach 1 Stunde war der größte Teil in Lösung gegangen. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle zeigen den Schmelzpunkt des Anhydrids.

Die Bromierung zur Dibrom-hydrozimt-carbonsäure verläuft wegen der Zurückverwandlung in das Anhydrid ebenfalls sehr schlecht. Am besten war die Ausbeute noch, als ich in Eisessig mit einem Überschuß von Brom unter Zusatz von Natriumacetat arbeitete.

3. Ester des Benzhydril-essig-carbonsäure-anhydrids.

Versucht man die Zimtcarbonsäure in der Kälte oder Wärme mit säurehaltigem Alkohol zu verestern, so erhält man stets die Ester des Benzhydril-essig-carbonsäure-anhydrids. Einfacher erhält man diese direkt aus dem Anhydrid durch Kochen am Rückflußkühler, Ausfällen mit Wasser, Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat. Sie lassen sich gut aus Äther umkrystallisieren und erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit den aus Zimtcarbonsäure hergestellten Produkten. Der Schmelzpunkt des Methylsters wurde bei 62°, der des Äthylesters bei 76° gefunden.

0.1349 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₄. Ber. C 64.07, H 4.86.

Gef. > 64.17, > 4.90.

0.1202 g Sbst.: 0.2872 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65.45, H 5.32.

Gef. > 65.11, > 5.21.

Bei der Verseifung verbraucht 1 Mol. Ester 2 Mol. Lauge, da durch das überschüssige Alkali sich Zimt-*o*-carbonsäure bildet, die durch Säure aus der Seife gefällt wird.

Berlin, Technologisches Institut der Universität, April 1914.

282. J. Leśkiewicz und L. Marchlewski: Über die Konstitution des Datiscetins.

[Vorläufige Mitteilung. Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 29. April 1914.)

Der eine von uns zeigte mit A. Korczyński, daß *Datisca Cannabina* zwei färbende Bestandteile enthält, welche in den Wurzeln in wechselnden Mengen vorkommen. Das eine ist methoxylhaltig und wurde von Schunck und Marchlewski näher untersucht, das andere ist frei von diesen Gruppen und hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$. Letztere Substanz wurde zum ersten Male von Stenhouse untersucht und von ihm analysiert. Die von Korczyński und Marchlewski ausgeführten Analysen stimmen mit den Stenhouseschen überein. Vier der sechs im Molekül enthaltenen Sauerstoffatome liegen als Hydroxyl-Sauerstoffe vor. Dies wird dadurch bewiesen, daß Datiscetin ein Tetrabenzosulfonyl- (Schmp. 188°), ein Tetraacetyl- (Schmp. 138°) und ein Tetrabenzoyl-derivat (Schmp. 190—191°) liefert. Danach war das Datiscetin als ein Isomeres des Fisetins und Luteolins aufzufassen.

Für die Konstitutionsbestimmung des Datiscetins war bisher nur die Beobachtung von Wert, daß diese Substanz bei der Alkalisplaltung Salicylsäure liefert. Es gelang uns nun auch, eines zweiten Spaltungsproduktes habhaft zu werden, wodurch die Konstitution des Datiscetins mit großer Wahrscheinlichkeit gefolgert werden kann.

Die Alkalisplaltung des Datiscetins haben wir unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, nämlich durch Erhitzen im Autoklaven mit alkoholischem Kali, durch Kochen einer wäßrigen, alkalischen Datiscetin-Lösung und durch Behandlung einer alkalischen Lösung mit einem Luftstrom. In allen diesen Fällen gelang es, Salicylsäure leicht zu isolieren und zu identifizieren. Dagegen war die Suche nach einem mehrwertigen Phenol nicht sogleich von einem positiven Erfolg. Es gelang allerdings, in kleinen Mengen eine Substanz zu erhalten, die