

Das Diacetyl-5-oxy-cumaranon schmilzt nach schwacher Sinterung bei 157–159° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist ponceaurot gefärbt. Es löst sich leicht in heißem Essigester und Benzol, ebenso in Alkohol und Aceton, woraus es durch Wasser als farblose, kleine Prismen gefällt wird.

175. S. Lindenbaum: Über β -methylierte Zimtsäuren.

(Eingegangen am 10. August 1917.)

Die Veröffentlichung von R. Stoermer, F. Grimm und E. Laage¹⁾ über β -alkylierte Zimtsäuren im letzten Heft dieser »Berichte« veranlaßt mich, über einige Beobachtungen kurz zu berichten, die ich bereits vor ca. vier Jahren gemacht habe, deren Bekanntgabe seinerzeit aus äußeren Gründen unterblieben ist.

Ich war genötigt, einige β -substituierte Zimtsäuren darzustellen, und benutzte hierfür zunächst das Verfahren von Schroeter²⁾, welches in der Kombination von Ketonen mit Jod-essigester und Magnesium besteht. Das Verfahren liefert durchweg recht mäßige Ausbeuten und besitzt weiterhin den Übelstand, daß man gezwungen ist, den nicht käuflichen Jod-essigester selbst darzustellen, was zudem mit erheblichen Kosten verbunden ist. Ich gab diese Methode daher bald auf und ersetzte den Jod-essigester durch den billig käuflichen Brom-essigester sowie das Magnesium durch Zink, ein Verfahren, das, von Reformatsky³⁾ entdeckt, Schroeter⁴⁾ zwar ebenfalls anführt, aber offenbar auf seine Brauchbarkeit für vorliegenden Zweck nicht genügend geprüft hat, während Rupe und Busolt⁵⁾ auf diesem Wege ziemlich glatt zur β -Phenyl-zimtsäure gelangen konnten.

Als ich nach diesem Verfahren die β -Methyl-zimtsäure herzustellen versuchte, bemerkte ich bei der Vakuumdestillation des Kondensationsprodukts keine Wasserabspaltung, wie bei der Schroeterschen Darstellungsweise, sondern erhielt ein innerhalb eines Grades siedendes reines Produkt mit vorzüglicher Ausbeute. Durch Verseifung dieses Esters entstand aber nicht β -Methyl-zimtsäure, sondern eine stark wasserlösliche, erst auf Zusatz von Kochsalz ausfallende ölige, nicht kristallisierende Säure. Diese Beobachtung deckt sich ungefähr mit

¹⁾ B. 50, 959 [1917].

²⁾ B. 37, 1090 [1904]; 40, 1589 [1907]; 41, 5 [1908].

³⁾ B. 20, 1210 [1887]; 28, 2842 [1895]. ⁴⁾ B. 37, 1091 [1904].

⁵⁾ B. 40, 4537 [1907].

dem, was Schroeter¹⁾ darüber angibt, doch hat er sich nicht weiter damit beschäftigt. Die ölige Säure durch konzentrierte Schwefelsäure in β -Methyl-zimtsäure überzuführen, gelang nicht, da Verschmierung eintrat. Um mir Klarheit zu verschaffen, analysierte ich den Ester, wobei sich denn herausstellte, daß reiner β, β -Methyl-phenylhydracrylsäureester, $C_6H_5.C(CH_3)(OH).CH_2.COOR$, vorlag; die ölige Säure dürfte diesem Ester entsprechen. Es galt jetzt nur noch ein passendes Wasserabspaltungsmittel entweder für den Ester oder die ölige Säure ausfindig zu machen, welches nach mehreren vergeblichen Versuchen im Phosphoroxychlorid gefunden wurde und, wie ich jetzt sehe, auch von Stoermer und seinen Mitarbeitern²⁾ angewendet worden ist. Und zwar erwies es sich als das beste, den Hydracrylsäureester in Benzol mit wenig Phosphoroxychlorid kurze Zeit zu kochen, wodurch der β -Methyl-zimtsäureester in vortrefflicher Ausbeute rein erhalten wurde, wie die Analyse zeigte. Die Ausbeute an daraus gewonnener β -Methyl-zimtsäure übertrifft die nach dem Schroeterschen Verfahren ganz erheblich.

Die Methode wurde noch auf einige andere Ketone angewandt, die erzielten Resultate seien kurz wiedergegeben.

Experimenteller Teil.

β -Methyl-zimtsäure, $C_6H_5.C(CH_3):CH.CO_2H$.

β, β -Methyl-phenyl-hydracrylsäureester. 12 g Acetophenon, 20 g Brom-essigsäureäthylester und 8 g Zink werden in 75 ccm trockenem Benzol kombiniert. Nachdem die erste stürmische Reaktion vorbei ist, wird noch $\frac{3}{4}$ Stunden im Sieden erhalten. Zur Zersetzung der Zinkdoppelverbindung wird mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, dann wird die Benzollösung über Chlorcalcium getrocknet, das Benzol im Wasserbad, der Rückstand im Vakuum destilliert. Fast farbloses Öl. Sdp. 146—147° (15 mm). Ausbeute 19.2' g.

0.1588 g Sbst.: 0.4028 g CO_2 , 0.1088 g H_2O .

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.19, H 7.75.

Gef. » 69.18, » 7.67.

β -Methyl-zimtsäureester. Der so gewonnene β, β -Methylphenylhydracrylsäureester wird in 80 ccm Benzol mit 6 ccm Phosphoroxychlorid 20—25 Minuten gekocht und die abgekühlte Lösung zur Entfernung des Phosphoroxychlorids zweimal mit Wasser gut durchgeschüttelt. Nach Trocknen über Chlorcalcium wird wieder der Destillation unterworfen. Dickes, fast farbloses Öl. Sdp. 146—148° (16.5 mm). Ausbeute 16.2 g.

0.1497 g Sbst.: 0.4130 g CO_2 , 0.0998 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 75.75, H 7.42.

Gef. » 75.24, » 7.46.

¹⁾ B. 41, 5 [1908].

²⁾ B. 50, 966 [1917].

β -Methyl-zimtsäure. Der Ester wird in 35—40 ccm Alkohol mit 8 ccm Kali (50-proz.) ca. 2 Stunden gekocht, die Lösung in ca. 200 ccm Wasser gegossen und zur Beseitigung einer geringen Trübung einmal ausgeäthert. Dann wird der gelöste Äther und der größte Teil des Alkohols weggekocht und nach dem Abkühlen mit Salzsäure gefällt. Die rein weiße, schön krystallinische Säure wird aus 30 ccm Ligroin umgelöst und in der bekannten Krystallform erhalten. Schmp. 97°. Ausbeute 11.4 g.

Ich erhalte also aus 100 g Acetophenon 95 g reine β -Methylzimtsäure, während ich nach dem Schroeterschen Verfahren nicht mehr als 50 g erhalten konnte.

p, \beta-Dimethyl-zimtsäure, $\text{CH}_3(4) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

Das Acetophenon des vorigen Versuches wird durch 13.5 g *p*-Methylacetophenon ersetzt. Das Reaktionsprodukt wird in einer Ausbeute von 19.4 g als fast farbloses Öl vom Sdp. 156—157° (16 mm) erhalten.

0.1650 g Sbst.: 0.4480 g CO_2 , 0.1154 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 70.22, H 8.17.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$. » » 76.42, » 7.90.

Gef. » 74.05, » 7.83.

Trotz des scharfen Siedepunktes liegt also ein Gemisch des Hydracrylsäureesters mit dem Zimtsäureester vor.

p, \beta-Dimethyl-zimtsäureester. Mit Phosphoroxchlorid wie im vorigen Versuch dargestellt. Hellgelbes, dickes Öl. Sdp. 158—159° (14 mm). Ausbeute 16.6 g.

0.1575 g Sbst.: 0.4396 g CO_2 , 0.1094 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 76.42, H 7.90.

Gef. » 76.12, » 7.77.

p, \beta-Dimethyl-zimtsäure. Der Ester wird wie im vorigen Beispiel verseift, wobei 13.6 g rohe Säure erhalten werden. Durch Umlösen aus 250 ccm Ligroin werden daraus 10.3 g reine Säure vom Schmp. 134° gewonnen, während nach der Methode von Schroeter nicht mehr als 6 g erzielt werden konnten.

Die Ligroin-Mutterlauge gibt nach starkem Einengen noch ca. 1 g einer zweiten Säure, welche aus Petroläther in derben Prismen vom Schmp. 93° krystallisiert und offenbar identisch mit der von Grimm¹⁾ beschriebenen stereoisomeren labilen Säure ist. Löst man diese Säure in Acetylchlorid und fällt sie nach ca. 10 Stunden mit Wasser wieder aus, so erhält man durch Umkrystallisieren aus Ligroin lange Nadeln vom Schmp. 134°, identisch mit dem Hauptprodukt, der stabilen Säure. Die umlagernde Wirkung des Acetylchlorids haben übrigens schon Stoermer und Friderici²⁾ in einem ähnlichen Fall festgestellt.

¹⁾ F. Grimm, Inaug.-Dissert., Rostock 1913, S. 55.

²⁾ B. 41, 329 [1908].

***p*-Methoxy- β -methyl-zimtsäure**, (4) $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{:CH}\cdot\text{COOH}$.

p-Methoxy- β -methyl-zimtsäureester. Ansatz mit 15 g *p*-Methoxy-acetophenon. Schon beim Abdestillieren des Benzols macht sich starke Wasserabspaltung bemerkbar. Fast farbloses Öl. Sdp. 182—184° (14 mm). Ausbeute 20.4 g.

0.1554 g Sbst.: 0.4029 g CO_2 , 0.1020 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 70.87, H 7.33.

Gef. » 70.71, » 7.34.

Es liegt reiner Zimtsäureester vor, so daß hier also die Spaltung quantitativ ist. Schroeter¹⁾ konnte diese Wasserabspaltung nur mit besonderen Vorsichtsmaßregeln erreichen, weil sonst Dissoziation in das angewandte Keton und Essigester stattfand.

p-Methoxy- β -methyl-zimtsäure. Bei der Verseifung nimmt man etwas mehr (50 ccm) Alkohol, da sich das Kalisalz zum Teil ausscheidet. Die rohe Säure (17.1 g) wird aus 70 ccm Alkohol umgelöst, wobei man leicht 13—14 g der reinen Säure vom Schmp. 153° erhält.

***o*-Methoxy- β -methyl-zimtsäure**, (2) $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{:CH}\cdot\text{COOH}$.

β , β -Methyl-*o*-anisyl-hydracrylsäureester, (2) $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOR}$. Ansatz mit 15 g *o*-Methoxy-acetophenon. Fast farbloses Öl. Sdp. 159—161° (10 mm). Von einem unscharfen Sieden, wie es Stoermer und seine Mitarbeiter²⁾ beobachtet haben wollen, konnte ich nichts bemerken. Ausbeute 21 g.

0.1557 g Sbst.: 0.3761 g CO_2 , 0.1076 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 65.51, H 7.62.

Gef. » 65.88, » 7.73.

o-Methoxy- β -methyl-zimtsäureester. Wasserabspaltung mit Phosphoroxchlorid. Fast farbloses Öl. Sdp. 156—158° (10 mm). Ausbeute 17.8 g.

0.1534 g Sbst.: 0.3976 g CO_2 , 0.1010 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 70.87, H 7.33.

Gef. » 70.69, » 7.37.

o-Methoxy- β -methyl-zimtsäure. Verseift wie früher. Die Säure fällt erst sirupös, wird aber schnell fest, besonders wenn man mit einem bereits vorhandenen Krystall impft. Man erhält 14.5 g rohe Säure, welche zwischen 55° und 80° schmilzt und aus einem Gemisch der beiden stereoisomeren Formen besteht. Legt man kein Gewicht auf ihre Trennung, sondern wünscht eine einheitliche Säure (die stabile Form) zu erhalten, so gelingt dies leicht durch Behandeln mit Acetylchlorid. Man löst obige Menge in ca. 50 ccm und gießt nach 5 Stunden auf ca. 250 g Eis. Das Produkt erstarrt bald, wird filtriert, etwas gewaschen und sodann mit ca. 50 ccm Sodalösung (10-proz.) behandelt, wobei es allmählich bis auf einen kleinen, unlöslichen

¹⁾ B. 41, 9 [1908]. ²⁾ B. 50, 977 [1917].

Rest in Lösung geht. Dieser erweist sich als β -Methyl-cumarin, das seine Entstehung offenbar der labilen Form der *o*-Methoxy- β -methylzimsäure verdankt, welche zu einem sehr geringen Teil entmethyliert worden ist, so daß Ringschluß stattfinden kann. Da das β -Methylcumarin nicht unlöslich in Wasser ist, so wird die ganze Flüssigkeit einige Male ausgeäthert. Auf diese Weise werden annähernd 2 g rohes β -Methylcumarin erhalten, das aus wenig Ligroin in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 80—82° krystallisiert.

Die Sodalösung wird vorsichtig gesäuert. Man erhält ca. 10.5 g der stabilen Säure, welche zur gänzlichen Reinigung aus sehr wenig Ligroin umkrystallisiert wird. Zusammengewachsene derbe Tafeln und Prismen. Schmp. 95°.

Aus diesen wenigen Beispielen läßt sich noch nicht mit Sicherheit erkennen, welche Umstände die Wasserabspaltung aus den Hydracrylsäureestern verhindern oder begünstigen. Ein im Phenylkern in *para*-Stellung befindlicher Substituent führt jedenfalls je nach seiner Natur teilweise (CH₃) oder völlige (OCH₃) Wasserabspaltung herbei, während der gleiche Substituent (OCH₃) in *ortho*-Stellung diese verhindert.

Chem. Laborat. d. Verf., Witten (Ruhr).

176. A. Binz: Über Diformaldehyd-sulfoxylsäure. [10. Mitteilung¹⁾ zur Kenntnis der Sulfoxyl-Verbindungen.]

[Aus dem Chem. Institut der Handels-Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Juli 1917.)

Die Diformaldehyd-sulfoxylsäure, SO₂H₂, 2CH₂O, entsteht aus formaldehydsulfoxylsaurem Natrium, Formaldehyd und Salzsäure:



Die Reaktion setzt die Sulfoxylsäure in Gegensatz zur schwefeligen Säure. Letztere verbindet sich nur mit einem Molekül Formaldehyd und auch das nur, wenn die Säure als saures Natriumsalz vorliegt; die freie formaldehyd-schweflige Säure ist ganz unbeständig²⁾. Die Sulfoxylsäure dagegen hält 2 Mol. Formaldehyd fest, und die betreffende Verbindung ist nicht nur in wäßriger, alkoholischer und ätherischer Lösung beständig, sondern die Lösungen lassen sich auch im Gegensatz zu denen der formaldehyd-schwefligen Säure ohne Verflüchtigung der gelösten Substanz unter vermindertem Druck ein-

¹⁾ Die 9. Mitteilung s. B. 48, 1069 [1915].

²⁾ Reinking, Dehnel und Labhardt, B. 38, 1069 [1905].