

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

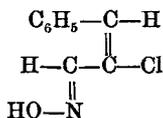
Über gechlorte Zimtaldoxime und Zimtsäurenitrile

Von K. v. Auwers und R. Hügel

(Eingegangen am 16. Mai 1935)

Bei einer Untersuchung über die Oxime des α - und β -Brom-zimtaldehyds waren verschiedene interessante Beobachtungen gemacht worden¹⁾. Um zu prüfen, ob es sich dabei um Ausnahmerecheinungen handle, oder ob analoge Körper sich ähnlich verhalten, wurden entsprechende Versuche mit den Oximen der gechlorten Zimtaldehyde angestellt.

Der zuerst von Naar²⁾ dargestellte α -Chlor-zimtaldehyd schmilzt, wie angegeben, bei 34—36°; den Schmelzpunkt seines Oxims fanden wir etwas höher als Naar, nämlich bei 161—163°, statt 157—159°. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Oxim, wie das Bromderivat, in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen ein Acetat (Schmp. 75—76°), ist also ein *syn*-Oxim. Seine Konfiguration entspricht also, da der gechlorte Aldehyd in die *cis*-Reihe gehört, der Formel



Die Umwandlung in ein Nitril durch Phosphorpentachlorid verläuft wie bei dem gebromten Oxim, d. h. es findet gleichzeitig ein Konfigurationswechsel statt, denn es entsteht dabei das Nitril der α -Chlor-*trans*-zimtsäure, das bei 33—35°

¹⁾ Auwers u. M. Seyfried, Ann. Chem. 484, 212 (1930); Auwers u. Wolter, Ann. Chem. 492, 283 (1932).

²⁾ Ber. 24, 246 (1891).

schmilzt. Identifiziert wurde es mit Hilfe eines Vergleichspräparates, das aus α -Chlor-*trans*-zimtsäure über das Amid gewonnen worden war.

Zum Unterschied vom Bromderivat wird aber das gechlorte Oxim auch durch kochendes Essigsäureanhydrid in das *trans*-Nitril verwandelt, während das α -Brom-zimtaldoxim hierbei glatt *cis*-Nitril liefert. Die Chlorverbindung der *cis*-Reihe ist also labiler als das Bromderivat.

Es war daher mit Sicherheit zu erwarten, daß auch bei der Oxydation des gechlorten Aldehyds derselbe Vorgang eintritt, wie es tatsächlich der Fall ist, denn auch bei vorsichtigster Arbeitsweise — mit Silberoxyd in der Kälte — erhält man nicht die *cis*-, sondern die *trans*- α -Chlor-zimtsäure¹⁾.

Bemerkenswerterweise wird jedoch beim Kochen des Oxims mit Salzsäure, also einer recht gewaltsamen Behandlung, der ursprüngliche α -Chlor-*cis*-zimtaldehyd zurückgebildet.

Der noch nicht bekannte β -Chlor-zimtaldehyd wird durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an den Phenyl-propionaldehyd gewonnen. Er ist ein gelbes Öl, das bei 125° bis 126°/10 mm siedet. Aus dem Verhalten seiner Oxime gegen Alkali (vgl. unten) geht hervor, daß er sich vom *cis*-Zimtaldehyd ableitet. Trotzdem wird er schon durch den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zur β -Chlor-*trans*-zimtsäure oxydiert, gleicht also in dieser Beziehung dem α -Chlor-derivat.

Das Semicarbazon des Aldehyds schmilzt bei 208°, das Phenylhydrazon bei 148° und das p-Nitrophenylhydrazon bei 198°.

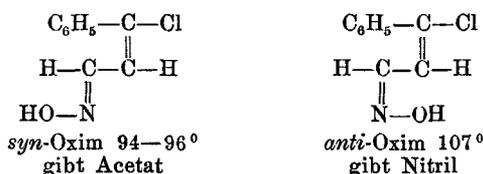
Charakteristisch für den β -Brom-zimtaldehyd ist die Bildung von 2 raumisomeren Oximen, die sich durch Natronlauge bis zu einem gewissen Grad trennen lassen. Genau dieselben Erscheinungen kehren bei der chlorierten Verbindung wieder. Auch aus ihr erhält man mit salzsaurem Hydroxylamin ein scheinbar einheitliches Oxim, das konstant bei 77° bis 78° schmilzt. Verreibt man dieses mit Natronlauge, so wird es zum Teil in ein schwer lösliches Salz verwandelt, aus

¹⁾ Wegen dieses Verlaufes der Oxydation faßte Naar den gechlorten Aldehyd als *trans*-, den Zimtaldehyd selber aber als *cis*-Derivat auf.

dem man *cis*-Oxim vom Schmp. 107° gewinnt, während das leichter lösliche ein Isomeres liefert, das bei 94—96° schmilzt. Das höher schmelzende Oxim wird durch Essigsäureanhydrid leicht in ein Nitril verwandelt; das Isomere liefert dagegen ein Acetylderivat (Schmp. 69,5—70,5°), das man zweckmäßig zur Reindarstellung des Oxims benutzt.

Auch darin gleichen diese Oxime den entsprechenden Bromverbindungen, daß das hochschmelzende mit Eisenchlorid eine Rotfärbung gibt, das andere aber nicht.

Beide Oxime sind gegen Lauge bei Zimmertemperatur verhältnismäßig recht beständig. Auf Grund der früher über die Bromderivate gemachten Ausführungen kann man daher den beiden Körpern folgende Formeln zuweisen:



Bei der Umwandlung in Nitril verhalten sich diese Oxime ähnlich wie das in α -Stellung gechlorte Oxim. Phosphorpentachlorid verwandelt sie restlos in das bei 31—33° schmelzende Nitril der β -Chlor-*trans*-zimtsäure, während bei der Entziehung des Wassers durch Essigsäureanhydrid ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Nitril entsteht. Das β -Chlor-*cis*-zimtsäurenitril nimmt darnach hinsichtlich seiner Beständigkeit eine Mittelstellung zwischen dem α -Chlor-nitril und den beiden gebromten Nitrilen ein. Denn jenes wird durch siedendes Essigsäureanhydrid völlig in das *trans*-Isomere übergeführt, während die beiden Bromderivate bei gleicher Behandlung ihre Konfiguration behalten.

Aus den in α -Stellung gebromten Nitrilen der *cis*- und *trans*-Zimtsäure hatte man seinerzeit durch 10-prozent. alkoholische Lauge ein β -Äthoxy-zimtsäurenitril erhalten, das anscheinend verschieden war von dem Nitril, das durch Anlagerung von Alkohol an Propiolsäurenitril entsteht, aber auch ein β -Derivat ist. Aus den Siedepunkten hatte man geschlossen, daß die erste dieser Verbindungen zur *cis*-, die andere aber zur *trans*-Zimtsäure gehöre. Was aus dem β -Chlor-

nitril und Lauge entstehen würde, war nicht mit Sicherheit vorauszusehen. Der Versuch lieferte ein β -Äthoxy-nitril, denn die Substanz wurde durch Salzsäure in ω -Cyan-acetophenon übergeführt. In seinen physikalischen Eigenschaften stimmte das Präparat annähernd mit dem früher aus den α -Brom-zimtsäure-nitrilen gewonnenen und als *cis*-Verbindung angesehenen β -Äthoxy-nitril überein, während es sich von dem vermutlichen *trans*-Derivat deutlich unterschied.

	Sdp.	d_4^{20}	$n_{D_0}^{20}$	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_D$	$E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha})$
β -Äthoxy- <i>trans</i> -zimtsäurenitril } (11'')	163—165°	1,052	1,5507	+1,15	+1,25	+49 %
β -Äthoxy- <i>cis</i> -zimtsäurenitril } (Mittelwerte) (12'')	152—155°	1,0575	1,5666	+1,69	+1,82	+77 %
β -Äthoxy-nitril } aus β -Chlor-zimtsäurenitril (22')	170°	1,057	1,5656	+1,66	+1,80	+81 %

Die im Vorstehenden skizzierten Beobachtungen haben im wesentlichen die Ergebnisse der an den Bromderivaten durchgeführten Untersuchung bestätigt. Abweichungen im einzelnen sind durch die geringere Stabilität der zur *cis*-Reihe gehörenden Chlorverbindungen bedingt.

Experimenteller Teil

α -Chlor-*cis*-zimtaldehyd

Man löst Zimtaldehyd in der 3-fachen Menge Chloroform auf und leitet die berechnete Menge Chlor ein. Ein Überschuß ist zu vermeiden, da sonst höher chlorierte Nebenprodukte entstehen, die zum Schluß das Festwerden des Chloraldehyds verhindern. Nach dem Abdampfen des Chloroforms nimmt man den Rückstand in Eisessig auf, fügt Kaliumacetat hinzu und kocht 1 Stunde, gießt dann in Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknet über Chlorcalcium und rektifiziert. Der gechlorte Aldehyd geht bei 142—146°/12 mm über, erstarrt und wird 1-mal aus Äther + Petroläther umkristallisiert. Schmp. 34—36°, wie angegeben. Die Ausbeuten schwankten bei Verarbeitung von 20—50 g Zimtaldehyd zwischen 60 und 80% d. Th.

Oxydation. Die von Naar empfohlene Oxydation mit Chromsäure lieferte uns die α -Chlor-*trans*-zimtsäure (Schmp. 139°) nur in schlechter Ausbeute. In annähernd theoretischer Menge wurde dagegen die Säure gewonnen, als man eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit konz. Höllesteinlösung versetzte, darauf die berechnete Menge $n/2$ -Natronlauge hinzu gab und über Nacht stehen ließ. Aus dem Filtrat von Silber schied sich beim Ansäuern die Säure rein aus.

Oxim. Man löste den Aldehyd in wenig Alkohol und fügte eine konz. Lösung der $1\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins hinzu. Unter schwacher Wärmentwicklung krystallisierte das Oxim sofort aus; nach 1-maligem Umkrystallisieren schmolz es konstant bei 161—163° (Naar, 157—159°). Von 2n-Natronlauge wird das Oxim in der Kälte nur wenig aufgenommen; beim Erwärmen löst es sich und krystallisiert beim Erkalten wieder aus.

Zur Darstellung eines Acetylderivates übergieß man 1 g Oxim mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid und ließ das überschüssige Anhydrid im Exsiccator über Kalk verdunsten. Es blieben Krystalle zurück, die bei 74—76° schmolzen und diesen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Petroläther nicht veränderten. Farblose, seidenglänzende Nadeln. Im allgemeinen leicht löslich. Ausbeute: theoretisch.

0,1594 g Subst.: 8,5 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{11}H_{10}O_2NCl$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,2

Verseifung des Oxims. Man kochte das Oxim 12 Stunden mit Salzsäure 1:1, ätherte aus, schüttelte die ätherische Lösung mit Lauge durch, trocknete und verdampfte den Äther. Der Rückstand erwies sich als der bekannte Aldehyd vom Schmp. 34—36°.

α -Chlor-*trans*-zimtsäurenitril

a) Aus dem Oxim durch Phosphorpentachlorid. Zu einer Lösung von 3,5 g Oxim in 100 ccm absolutem Äther gab man 4 g Phosphorpentachlorid. Unter schwacher Erwärmung ging dieses binnen 10 Minuten größtenteils in Lösung, der Rest erst nach längerer Zeit. Man goß auf Eis, arbeitete wie üblich auf und rektifizierte zum Schluß das Reaktionsprodukt.

Unter starkem Schäumen ging bei 128—130°/11 mm ein Öl über, während im Kolben viel Harz zurückblieb. Das Öl erstarrte beim Erkalten und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 33—35°. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus α -Chlor-*trans*-zimtsäureamid dargestellten Präparat lag bei der gleichen Temperatur. Ausbeute: 47,5% d. Th.

b) Aus dem Oxim und Essigsäureanhydrid. Man kochte 5 g Oxim 3 Stunden mit der 4-fachen Menge Anhydrid und rektifizierte dann. Wieder ging bei 128—130°/11 mm ein Öl über, das bald fest wurde. Schmelzpunkt der aus Petroläther umkrystallisierten Substanz: 33—35°. Mischschmelzpunkt desgleichen. Ausbeute: 63,5% d. Th. Bei der Destillation war ebenfalls ein Teil der Substanz verharzt.

c) Aus dem Säure-amid. Das, nach dem Verfahren von Stoermer und Bräutigam¹⁾ dargestellte, Amid wurde mit der 4-fachen Menge Phosphoroxychlorid 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, worauf man fraktionierte. Das entstandene Nitril stimmte im Siedepunkt und Schmelzpunkt vollkommen mit den anderen Präparaten überein.

Als man 4 g des α -Chlor-nitrils mit 25 ccm 10-prozent. alkoholischer Kalilauge versetzte, schied sich sofort Chlorkalium ab. Man filtrierte ab, kochte noch 15 Minuten und arbeitete dann in der gewöhnlichen Weise auf. Das Reaktionsprodukt war das bekannte β -Äthoxy-zimtsäurenitril. Sdp.₁₂ 158—160°.

β -Chlor-*cis*-zimtaldehyd

Man löste 5—10 g Phenyl-propionaldehyd in der 3-fachen Menge Eisessig und leitete bis zur berechneten Gewichtszunahme — oder ein wenig darüber — Chlorwasserstoff ein. Man kühlte dabei mit Eis und arbeitete nach Möglichkeit im Sonnenlicht, da dann die Anlagerung in 1—2 Stunden beendet war. Bei langsameren Arbeiten verschlechterte sich die Ausbeute. Man goß dann auf Eis, neutralisierte mit fester Soda, ätherte 3-mal aus, schüttelte die ätherische Lösung erst mit Bicarbonatlösung, dann mit Wasser durch und trocknete über Chlorcalcium. Bei der Rektifikation ging der Aldehyd bei 125—126°/10 mm als

¹⁾ Ber. 44, 647 (1911).

gelbes Öl über. Ausbeute: 70—80% d. Th. — $d_4^{20} = 1,2145$; $n_{\text{He}}^{20} = 1,6127$.

0,2074 g Subst.: 0,1764 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{OCl}$ Ber. Cl 21,3 Gef. Cl 21,0

Oxydation. Man schüttelte den Aldehyd $1\frac{1}{2}$ Tage mit Sauerstoff, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf und schüttelte mit Sodalösung durch. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit schied sich eine Säure ab, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 142° schmolz und die Mischprobe mit β -Chlor-*trans*-zimtsäure aushielt.

Semicarbazon. Eine alkoholische Lösung vom Aldehyd und der $1\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge salzsauren Semicarbazids und Natriumacetat ließ man einige Stunden stehen. Den Niederschlag krystallisierte man aus Alkohol um. Farblose glasglänzende Prismen vom Schmp. 208° .

0,0978 g Subst.: 16,2 ccm N (14° , 745 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Cl}$ Ber. N 18,8 Gef. N 19,0

Phenylhydrazon. Zu einer Lösung des Aldehyds in wenig Alkohol gab man ein Gemisch gleicher Volumina von frisch destilliertem Phenylhydrazin und Eisessig. Unter starker Erwärmung fiel das Phenylhydrazon sofort aus und wurde darauf durch fraktionierte Fällung mit Wasser aus Methylalkohol gereinigt. Schwefelgelbes Pulver vom Schmp. 148° . Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Benzin, schwer in Petroläther.

0,0927 g Subst.: 9,0 ccm N (15° , 745 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,1

p-Nitrophenylhydrazon. Sofort beim Zusammengießen einer alkoholischen Aldehydlösung und einer wäßrigen Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin schied sich die Verbindung ab. Kleine, orangefarbene Krystalle aus Alkohol. Schmp. 197 — 199° . Leicht löslich in Methylalkohol und Benzol, schwer in Benzin und Petroläther.

0,1000 g Subst.: 12,4 ccm N (15° , 745 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ Ber. N 13,9 Gef. N 14,2

Oxime. Zur Gewinnung des Gemisches der beiden raumisomeren Oxime löste man den Aldehyd in Alkohol, gab eine

wäßrige Lösung der $1\frac{1}{5}$ -fach molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins nebst der entsprechenden Menge Soda hinzu, ließ 24 Stunden stehen und goß dann in Eiswasser. Das anfangs ölige Produkt erstarrte bald und wurde aus Petroläther unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag konstant bei $77-78^{\circ}$. Ausbeute: 80% d. Th.

Um das Gemisch zu zerlegen, löste man die Substanz in verdünnter Natronlauge auf, gab 15-prozent. Lauge hinzu, saugte das ausgeschiedene Natriumsalz ab und setzte aus ihm das *anti*-Oxim in Freiheit. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz es konstant bei 107° , erweichte jedoch bereits von 104° an etwas. Mit Ferrichlorid gab es eine Rotfärbung.

Das aus dem alkalischen Filtrat gewonnene Oxim war nicht rein. Der Versuch, es über das salzsaure Salz in eine einheitliche Verbindung überzuführen, lieferte ein Produkt, das zum größten Teil aus dem isomeren Oxim bestand, jedoch gleichfalls nicht rein war. Man übergieß daher bei einem zweiten Versuch das bei $77-78^{\circ}$ schmelzende Gemisch mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid und ließ im Exsiccator über Kalk eindunsten, bis keine Abnahme der Flüssigkeitsmenge mehr zu beobachten war. Das aus öldurchtränkten Krystallen bestehende Reaktionsprodukt strich man auf Ton und krystallisierte die feste Substanz, die das Acetylderivat des *syn*-Oxims darstellte, aus Benzin um. Derbe, glasglänzende, schief abgeschnittene Prismen vom Schmp. $69,5-70,5^{\circ}$. Leicht löslich in Alkoholen und Benzol.

0,1184 g Subst.: 6,4 ccm N (12° , 745 mm).

$C_{11}H_{10}O_2NCl$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,3

Zur Verseifung verrieb man das Acetat mit Alkohol, fügte wenig 2n-Natronlauge hinzu und ließ das Gemisch 15 Minuten stehen. Beim Ansäuern schied sich das *syn*-Oxim aus, das bei $94-96^{\circ}$ schmolz und diesen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Petroläther beibehielt. Ein Gemisch etwa gleicher Teile beider Oxime schmolz bei ungefähr 65° . Das *syn*-Oxim krystallisiert in hellgelben Nadeln. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, weniger leicht in Benzol, schwer in Benzin und Petroläther. Auf Zusatz von Eisenchlorid tritt keine Rotfärbung auf.

0,0610 g Subst.: 4,1 ccm N (13°, 743 mm).

C_9H_8ONCl Ber. N 7,7 Gef. N 7,7

Das Öl, das neben dem Acetat entstanden war, zog man mit Äther aus dem Tonteller aus und destillierte es. Bei 158—164°/21 mm ging es über und wurde beim Impfen mit β -Chlor-*trans*-zimtsäure-nitril zum größten Teil fest.

Um zu prüfen, wie leicht oder schwer die beiden Oxime an Laugen Chlorwasserstoff abgeben, löste man je 0,3 g in 5 ccm Alkohol, gab 5 ccm einer 5-prozent. alkoholischen Kalilauge hinzu, pipettierte in Zeiträumen von 5 Minuten jeweils 2 ccm heraus und titrierte nach dem Ansäuern durch Salpetersäure mit Silbernitrat und Rhodankalium. Es ergab sich, daß beide Oxime dabei so gut wie gar nicht angegriffen wurden.

β -Chlor-*trans*-zimtsäure-nitril

Das Mischoxim vom Schmp. 77—78° wurde in der bekannten Weise in Äther mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das anfangs ölige Reaktionsprodukt siedete bei 143—146°/12 mm, erstarrte und schmolz roh bei 22°. Genau so verhielt sich ein Vergleichspräparat, das man aus dem Amid der β -Chlor-*trans*-zimtsäure und Phosphoroxychlorid gewann. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther wurde der Schmelzpunkt des Nitrils bei 31—33° konstant. — $d_4^{20} = 1,1955$; $n_{D_4}^{20} = 1,6040$.

0,1442 g Subst.: 10,7 ccm N (15°, 749 mm).

C_9H_8NCl Ber. N 8,6 Gef. N 8,5

Als man das Oximgemisch mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid kochte, entstand ein Produkt, aus dem durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Petroläther gleichfalls das Nitril vom Schmp. 31—33° gewonnen werden konnte. Bei der erneuten Destillation der Mutterlauge fing man eine Fraktion vom 136—144°/12 mm auf, und eine zweite von 144° bis 152°/12 mm. Diese erstarrte beim Impfen mit festem Nitril; die erste blieb flüssig und stellte offenbar ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Nitril dar. Dafür sprach vor allem auch das Verhalten gegen alkoholische Lauge, an die das feste Nitril binnen 25 Minuten fast alles Chlor abgab, während das flüssige Produkt erheblich langsamer Chlorwasserstoff abspaltete.

β -Äthoxy-zimtsäure-nitril

1,6 g β -Chlor-zimtsäure-nitril versetzte man mit 10 ccm 10-prozent. alkoholischer Kalilauge, worauf sofort Chlorkalium ausfiel. Durch das Filtrat leitete man Wasserdampf, nahm das übergegangene Öl in Äther auf, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte.

Sdp.₂₂ = 170°. — d_4^{20} = 1,0584. — $n_D = 1,55379$, $n_{He} = 1,56655$, $n_B = 1,53777$ bei 18,3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{11}ON$ (173,10)	49,91	50,27	1,15
Gef.	52,79	53,39	2,08
EM	+2,88	+3,12	+0,93
EΣ	+1,66	+1,80	+ 81%

Durch Digestion mit konz. Salzsäure entstand eine Substanz, die nach dem Umkrystallisieren bei 92° schmolz und durch Mischprobe als ω -Cyanacetophenon erkannt wurde.