

Oxydation der *o*-Zimmtcarbonsäure

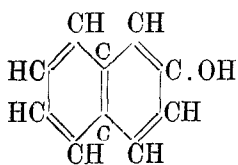
von

Edmund Ehrlich.

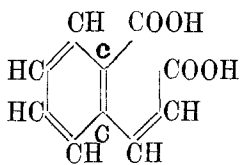
Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der
k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1889.)

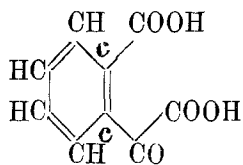
Da das β -Naphтол in alkalischer Lösung durch eine zur Oxydation unzureichende Menge Kaliumhyper-manganat theilweise zu *o*-Zimmtcarbonsäure,¹ durch eine grössere Menge desselben Oxydationsmittels aber zu *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure² oxydirt werden kann, so war es von Interesse zu untersuchen, ob letztere Säure nicht als secundäres Oxydationsproduct des β -Naphтols aufzufassen sei, welches durch weitere Oxydation der primär aus dem β -Naphтол entstehenden *o*-Zimmtcarbonsäure hervorgeht, wie die Structurformeln der in Rede stehenden Körper schliessen lassen.



β -Naphтол.



o-Zimmtcarbonsäure.



o-Carboxyphenylglyoxylsäure.

Der Versuch hat diese Vermuthung nicht bestätigt. Man erhält nämlich bei der Oxydation der *o*-Zimmtcarbonsäure, wenigstens unter ähnlichen Versuchsbedingungen, wie sie bei der Oxydation des β -Naphтols eingehalten wurden, nicht wie

¹ E. Ehrlich u. R. Benedikt, Monatshefte für Chemie, 1888, S. 527.

² Henriques, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXI, S. 1614.

erwartet wurde *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure, sondern in quantitativ guter Ausbeute *o*-Phtalaldehydsäure.

Lässt man zu einer Lösung von 10 g *o*-Zimmtcarbonsäure und 10 g Kaliumhydroxyd in 1 l Wasser eine 2%ige Permanganatlösung unter beständigem Rühren zutropfen, so erfolgt bald Abscheidung von Manganhyperoxyd. Man bringt von Zeit zu Zeit einige Tropfen der Reactionsflüssigkeit auf Filtrirpapier und beobachtet, ob die um den braunen Fleck von Manganhyperoxyd sich bildende Zone eine röthliche Farbe zeigt, ein Anzeichen, dass das Permanganat nicht mehr rasch reducirt wird. Dieser Zeitpunkt tritt ein, wenn ungefähr 18 g Kaliumpermanganat in Wirksamkeit getreten sind, entsprechend circa 80% der für die Bildung der *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure berechneten Menge.

Nach kurzem Stehen wurde das ausgeschiedene Manganhyperoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert. Die saure Flüssigkeit, deren Volumen über drei Liter betrug, wurde durch Eindampfen auf ungefähr einen halben Liter gebracht, wobei sich harzige Verunreinigungen abschieden; sie wurden abfiltrirt und das schwach gelbe Filtrat bis zur vollständigen Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Salzmasse wurde mit Alkohol mehrmals extrahirt. Nach dem Vertreiben des Alkohols der vereinigten Auszüge hinterbleibt ein gelber Syrup, der längere Zeit mit dem Glasstabe umgerührt, endlich rasch zu einem gelblichen Krystallbrei erstarrt.

Die Masse schmilzt, unter Wasser erwärmt, sehr bald zu einem Öle, welches sich aber in mehr heissem Wasser fast vollständig unter Hinterlassung eines harzigen Rückstandes löst. Die vom Harz abfiltrirte, klare, heisse Lösung scheidet beim Abkühlen ein Öl ab, von dem man abgiesst, worauf man die Lösung im Vacuum krystallisiren lässt. Man erhält so schöne, weisse Krystallaggregate, welche unter heissem Wasser schmelzen, sich dann lösen und demselben eine stark saure Reaction verleihen.

Das eben erwähnte Öl ist gleichfalls zum Krystallisiren zu bringen und besteht der Hauptmasse nach aus derselben Säure, deren Krystallisation jedoch durch geringe Verunreinigungen verzögert wird.

Die Ausbeute an roher Säure ist eine sehr gute und beträgt circa 50% der angewendeten *o*-Zimmtcarbonsäure.

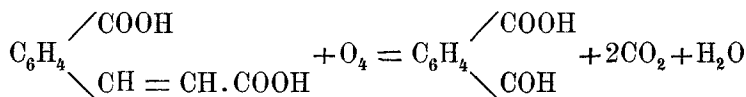
Die wässrige Lösung der krystallisirten Säure gibt mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin nach gelindem Erwärmen eine reichliche, in der Wärme ölige, dann krystallinisch erstarrende Ausscheidung einer Phenylhydrazinverbindung, welche sich in Alkalien nicht löst.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_3$
C	63·83	64·0
H	4·03	4·0

Bedenkt man nun, dass Zimmtsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, Bleisuperoxyd und ebenso mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung leicht in Benzaldehyd, Nitrozimmtsäure ebenso leicht in Nitrobenzaldehyd¹ übergeführt werden kann, so ergibt sich in Hinsicht auf die empirische Formel $C_8H_6O_3$ der Schluss fast von selbst, dass die vorliegende Säure eine Phtalaldehydsäure sei.

Der Oxydationsvorgang verläuft daher nach folgendem Schema:



In der That zeigt die Säure alle Eigenschaften, welche der *o*-Phtalaldehydsäure von Racine,² sowie von Colson und Gautier³ zugeschrieben werden.

Sie reducirt schwach ammoniakalische Silberlösung und schmilzt bei 98—99° (Racine 97°).

Die Phenylhydrazinverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 107—108° übereinstimmend mit der Angabe von Henriques,⁴ also ebenfalls etwas höher als 105°, welche Schmelztemperatur Racine angibt. Die Ver-

¹ Friedländer u. Henriques, Ber. d. deutsch. ch. Ges. XIV. 2803.

² Annalen der Chemie, 239, S. 84.

³ Compt. rend. 102. 689.

⁴ Berichte d. deutsch. ch. Ges. XXI, S. 1614.

bindung löst sich, wie schon erwähnt, auch in kochenden Alkalien nicht.

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen der Säure und salzsaurem Hydroxylamin entsteht nach kurzer Zeit ein aus weissen Nadeln bestehender Niederschlag des entsprechenden Aldoxims, conform der Angabe Racine's.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat konnte keine *o*-Zimmtcarbonsäure synthetisch gewonnen werden, sondern bloss die von Racine beschriebene, bei 63—64° schmelzende Acetylverbindung.

Es dürfte eben hier, wie bei der analogen Terephtalaldehydsäure die Säure selbst weniger reactionsfähig sein, als die Ester derselben.

Es war nun nach dem Verhalten der *o*-Zimmtcarbonsäure bei der Oxydation zu vermuthen, dass bei der Oxydation des β -Naphthols auch Phtalaldehydsäure entstehen werde; es gelang mir aber nicht, die Säure vermittelst ihres charakteristischen Phenylhydrazinderivates unter den Oxydationsproducten des β -Naphthols nachzuweisen.
