

säure 18 und nicht 16 Kohlenstoffatome enthalten sein. Diese Annahme wurde noch dadurch bekräftigt, dass die Leinölsäure bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und der darauffolgenden Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi gewöhnliche Stearinsäure giebt. Da wir unsere Untersuchung über diese Säure fortzusetzen gedenken, so halten wir es nicht für überflüssig, die bereits von uns erzielten Resultate hier kurz zu erwähnen, und dieses um so mehr, da schon anderwärts¹⁾ den unserigen analoge Untersuchungen mit Leinölsäure angestellt wurden.

Kasan, den $\frac{21. \text{März}}{2. \text{April}}$ 1887.

257. Wilhelm Müller: Die *m*-Methylzimmtsäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 14. April.)

Das Ausgangsproduct für Gewinnung der *m*-Methylzimmtsäure bildete das bei 139.8° (corr.) siedende *m*-Xylol. Dasselbe wurde in einer seiner beiden Seitenketten einfach bromirt, und zwar wurde hierbei auf folgende Art verfahren. 50 g *m*-Xylol wurden in eine mit Tubulus versehene aufwärts gerichtete Retorte, mit welcher ein Kühler verbunden war, gebracht und das Bad, in welchem sich die Retorte befand, so stark erhitzt, bis das *m*-Xylol zum Sieden kam. Behufs der Bromirung hielt man die Temperatur des Bades einige Grade unter dieser Temperatur und liess die berechnete Brommenge so langsam aus einem durch den Tubulus der Retorte gehenden Tropftrichter, dessen unteres Ende nicht weit in die Retorte hereinragte, zufließen, dass das Brom nur im dampfförmigen Zustand mit dem Xylol in Berührung kam. Vortheilhaft ist es, den der Retorte zunächst befindlichen Theil der Ausflussröhre des Tropftrichters mit einem Drahtnetz lose zu umwickeln und dasselbe schwach mit dem von einer Flamme ausgehenden warmen Luftstrom zu erhitzen. Es fliesst dann das Brom in einem schönen rothen Dampfband in die Retorte. Die bei dem Process auftretende Bromwasserstoffsäure leitet man über concentrirte Natronlauge. Erforderlich und hinreichend ist zu dem verlaufenden Process das zerstreute Tageslicht. Gute Ausbeuten an *m*-Xylylbromid wurden nur

¹⁾ A. Bauer und K. Hazura, diese Berichte XIX, 745, R. — Peters, diese Berichte XIX, 745, R. — K. Hazura, diese Berichte XX, 100, R.

dann erzielt, wenn dies in genügender Weise der Fall war. Es ist deshalb ein durchsichtiges Bad einem Oelbad vorzuziehen.

Das entstehende Product wurde mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen und der Aether abdestillirt. Durch fortgesetzte Destillation wurden die Reste von Aether, Wasser und des nicht angegriffenen Metaxylols entfernt; das Thermometer stieg von da sehr rasch und wurden die von 200—228° übergehenden Antheile für sich aufgefangen. Eine systematische Fractionirung ergab, dass hauptsächlich zwei Producte in diesem Theile sich befanden. Die bei 202—204° siedenden Monobromxylole und das gesuchte bei 212—215° siedende von Radziszewski und Wispek dargestellte *m*-Xylylbromid, das in einer seiner beiden Seitenketten ein Bromatom enthält. Diese weitergehende Fractionirung unterblieb in der Folge, da das *m*-Xylylbromid sich bei der Destillation in nicht unerheblicher Weise zersetzt, und zur weiteren Verarbeitung gelangten die bei einer Destillation bis auf 200° nicht übergehenden Antheile. Es wurden hiervon nach dem Verfahren von Lauth und Grimaux je 30 g mit 35 g salpetersaurem Blei und 250 g Wasser in einem mit einem verticalen Kühler versehenen Rundkolben 12 Stunden im Sieden erhalten, wobei es gut ist, durch den Apparat einen Kohlensäurestrom streichen zu lassen, um das bei der Reaction auftretende Stickoxyd zu entfernen. Nach dem Erkalten zieht man mit Aether aus und schüttelt das durch Destillation erhaltene Oel unter Abkühlen mit frisch bereitetem Natriumbisulfit. Eine weisse, etwas flockige Verbindung scheidet sich aus, die von der Flüssigkeit getrennt und mit Bisulfitlösung ausgewaschen wird. Dieselbe wird in Wasser gelöst, von dem sich ausscheidenden Oel, das aus den erwähnten, im Kern bromirten *m*-Xylole besteht, getrennt und mit Soda zersetzt. Der *m*-Toluylsäurealdehyd, welcher zuerst milchig ausfällt, wird mit Aether ausgezogen. Der *m*-Toluylsäurealdehyd siedet bei 199°, riecht, wenn auch nicht ebenso stark, wie Bittermandelöl und oxydirt sich sehr leicht an der Luft zu der bei 105° schmelzenden *m*-Toluylsäure. Erhitzt man den reinen Aldehyd auf 50—60° im Kolben bei Luftzutritt nur ganz kurze Zeit, so erstarrt das Oel beim Erkalten zu einem Gelée, das aus Aldehyd und *m*-Toluylsäure besteht. Dieser Aldehyd nun wurde nach Perkin's Verfahren in *m*-Methylzimmtsäure verwandelt. 1 Theil Aldehyd, 1 Theil entwässertes essigsäures Natrium, 3 Theile Essigsäureanhydrid wurden in einem, mit einem Luftkühlrohr versehenen Rundkolben 8 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem gelblichen Kuchen, der mit Wasser zersetzt wird, wobei sich ein Oel abscheidet. Man giebt nun soviel Soda hinzu, bis sich keine Kohlensäureentwicklung mehr zeigt und die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Mit Wasserdämpfen treibt man den noch vorhandenen Aldehyd und sonstige ölförmige Producte über. Diese

ölförmigen Producte werden mittelst Bisulfitlösung auf Aldehyd verarbeitet. Die *m*-Methylzimmtsäure, welche als Natriumverbindung zurückbleibt, wird mit Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt, in wenig heissem Wasser gelöst und diese Lösung rasch filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in weissen Flocken aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man sie rein. Bei diesem Vorgang bleibt ein mehr oder weniger braun gefärbter Körper zurück, der sich in heissem Wasser, aber viel schwieriger wie die *m*-Methylzimmtsäure löst und beim Erkalten in compacten Flocken ausscheidet, welche leichter sind wie die der Zimmtsäure und sich deshalb schwieriger absetzen. Es ist die bei 105—106° schmelzende, durch Oxydation des Aldehyds entstehende Metatoluylsäure. — Die Metamethylzimmtsäure selbst ist, aus Wasser umkrystallisirt, eine weisse, flockige Masse, die der gewöhnlichen Zimmtsäure sehr ähnlich sieht, bei 107.5° schmilzt, beim raschen Erhitzen unzersetzt destillirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Ber. für $C_7H_7C_2H_2.COOH$	Gefunden
C 74.07	73.9 pCt.
H 6.17	6.2 „

Das Barytsalz bildet weisse Blättchen, das Silbersalz weisse Flocken: beide bilden kaum lösliche Niederschläge.

Löst man die *m*-Methylzimmtsäure in überschüssiger Sodalösung und setzt so lange übermangansaures Kali, welches in der 25fachen Menge Wasser gelöst ist, tropfenweise unter Umschütteln hinzu, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wird, filtrirt von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab und säuert mit Salzsäure an, so fällt in weissen Flocken eine Säure aus, die aus Wasser umkrystallisirt bei 105—106° schmilzt.

Ber. für C_7H_7COOH	Gefunden
C 70.58	70.3 pCt.
H 5.88	6.9 „

Es ist dies die *m*-Toluylsäure. Bei diesem Oxydationsprocess tritt scharf und deutlich der Geruch des *m*-Toluylaldehyds auf. Wird vorsichtig soweit oxydirt, dass auf 1 Theil Zimmtsäure 2.6 Theile übermangansaures Kali kommen, so erhält man diesen Aldehyd. Aus all diesem geht hervor, dass hier wirklich die *m*-Methylzimmtsäure vorliegt.

Hydro-*m*-Methylzimmtsäure (*m*-Methylphenylpropionsäure).

Die Säure wurde mit wenig Wasser übergossen, überschüssiges Natriumamalgam zugesetzt und einige Zeit stehen gelassen. Nach der Trennung vom Quecksilber wurde mit Salzsäure angesäuert. Die Flüssigkeit wurde milchig und setzte weisse Flocken ab, die aus Wasser umkrystallisirt wurden. Dieselben schmelzen bei 40°.

Ber. für $C_7H_7C_2H_4COOH$		Gefunden
C	73.17	73.01 pCt.
H	7.31	7.45 „

Die Säure ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, flüchtig mit Wasserdämpfen und wird von salpetersaurem Silber als ein weisses, beinahe unlösliches Pulver gefällt.

m-Methylzimmtsäurebromid.

Löst man *m*-Methylzimmtsäure unter Erwärmen in Schwefelkohlenstoff und setzt nach dem Erkalten, wobei es gleich ist, ob sich dabei etwas abscheidet oder nicht, die für *m*-Methylzimmtsäurebromid berechnete Brommenge, ebenfalls gelöst in Schwefelkohlenstoff, tropfenweise hinzu, verdunstet den Schwefelkohlenstoff durch Darüberleiten von trockener Luft, so hinterbleiben durchsichtige, etwas röthlich schimmernde Blättchen. Nach einmaliger Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff und Liegen auf Fliesspapier sind dieselben analysenrein. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 167° und sind leicht in Aether löslich.

Berechnet für $C_7H_7C_2H_2Br_2COOH$		Gefunden
Br	49.69	49.3 pCt.

m-Methylphenylpropionsäure.

Es wurde das *m*-Methylzimmtsäurebromid in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali einige Stunden gekocht. Nach Verjagung des Alkohols wurde mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Aus Wasser umkrystallisirt liegt der Schmelzpunkt bei 109.5° . Unter Wasser im Capillarrohr schmilzt die Säure schon bei 97° . Mit salpetersaurem Silber entsteht ein weisser Niederschlag, der explosiv ist.

Ber. für $C_7H_7C_2COOH$		Gefunden
C	75.0	74.8 pCt.
H	5.0	5.2 „

m-Methylphenylacetylen.

Wird der *m*-Methylpropionsäure Baryt mit Kalk destillirt, so geht ein Oel über, das mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen rothen Niederschlag giebt, der beim Erhitzen explodirt.

m-Methylstyrol.

Gepulverte Zimmtsäure wird 2—3 Tage mit rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, das Product durch Glaswolle filtrirt, der Rückstand mit Wasser übergossen und Soda zugesetzt. Unter Entwicklung von Koh-

lensäure scheidet sich, zuerst als milchige Trübung, ein Oel ab, welches mit Aether ausgezogen wird. Dieses Oel, das *m*-Methylstyrol, dessen Zusammensetzung sich aus der Analyse seiner Bromderivate ergibt, siedet bei 164°. Beim längeren Stehen, besonders bei etwas höherer Temperatur wird es fest. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich gelblich und wird pechartig.

m-Methylbromstyrol.

m-Methylstyrol wird in Aether oder Chloroform gelöst und unter Abkühlen die berechnete Menge von Brom hinzugesetzt. Anfangs tritt Entfärbung ein, nach Beendigung der Reaction aber färbt sich die Lösung roth. Bei dem Verdunsten des Lösungsmittels treten gelbliche Krystalle auf, die beim Liegen an der Luft farblos werden, sich aber nicht zersetzen. Sie schmelzen bei 45°.

Ber. für $C_7H_7CHBrCH_2Br$	Gefunden
Br 57.55	58.20 pCt.

m-Methyl- α -Bromstyrol.

m-Methylzimmtsaures Natrium in Wasser gelöst, erwärmt und Brom tropfenweise hinzugesetzt, scheidet bei anfänglicher milchiger Trübung ein Oel ab, das mit Aether ausgezogen wurde. Dasselbe besitzt einen angenehmen Geruch, siedet unter Zersetzung bei 242° und wird in einem Kältegemisch nur dickflüssig, nicht fest.

Ber. für $C_7H_7CHCHBr$	Gefunden
Br 40.61	41.45 pCt.

m-Methyl- β -Bromstyrol.

Man kocht einige Stunden Metamethylbromstyrol mit alkoholischem Kali, verdunstet den grössten Theil des Alkohols, setzt Wasser hinzu und zieht mit Aether aus. Es hinterbleibt beim Abdunsten des Aethers ein unangenehm riechendes Oel, das nicht destillirt werden kann und sich schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade schwarz färbt.

Ber. für $C_7H_7CBrCH_2$	Gefunden
Br 40.61	41.02 pCt.

Es bleibt noch übrig die Nitroverbindungen, die entsprechende Propiolsäure und den sich hiervon ableitenden Indigo darzustellen. Da aber die *m*-Methylzimmtsäure in vollständig reinem Zustande in grösserer Menge immerhin schwierig zu erlangen ist, die Nitroverbindungen schlecht krystallisiren, so wurde dieser letzte Theil der Arbeit nicht ausgeführt. Die Analogie der erhaltenen Körper mit denen der Zimmtreihe ist aber so vollkommen, dass man unbedingt

schliessen muss, dass sich diese Körper fast nur durch ihre Zusammensetzung und ihren Schmelzpunkt von den entsprechenden Körpern, welche sich von der Zimmtsäure ableiten, unterscheiden. Uebrigens wurde ja schon durch Einwirkung von Aceton und Kalilauge auf *o*-Nitro-*m*-Toluylaldehyd der *m*-Methylindigo dargestellt.

München, im März 1887.

258. R. Schmitt und F. Engelmann: Ueber Orthooxychinolincarbonsäure.

(Eingegangen am 15. April.)

Durch die Einwirkung von Kohlensäure bei höherer Temperatur und unter starkem Druck wird das Natriumphenolat quantitativ in Natriumsalicylat umgesetzt, wie dieses der Eine von uns vor einiger Zeit feststellte (Diese Berichte XVIII, 439, R.). Der glatte Verlauf dieser Reaction veranlasste uns zu versuchen, ob auf die gleiche Weise auch die Natriumchinophenolate in die Oxychinolincarbonsäuren überzuführen seien. Die in dieser Richtung zunächst mit dem Orthooxychinolinnatrium angestellten Versuche führten zu folgenden Resultaten.

Das *o*-Oxychinolin stellten wir nach der ergiebigen Methode von Skraup dar (Monatshefte III, 538) und das Natronsalz desselben, indem wir in einer alkoholischen Natronlauge von bestimmtem Gehalt die äquivalente Menge von *o*-Oxychinolin auflösten und dann auf dem Wasserbad zur Trockne verdampften. Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, tiefgelben Blättchen. Dasselbe wurde bei 120° im Wasserstoffstrom so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand.

Zunächst versuchten wir nun die Darstellung der Oxychinolincarbonsäure nach der Kolbe'schen Methode, gelangten aber zu keinem Resultat, denn das *o*-Oxychinolinnatrium wird weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei allmähligem Erhitzen bis 200° im Kohlensäurestrom irgendwie verändert. Selbst als das trockene Salz in einem Autoclaven mit einem Ueberschuss von flüssiger Kohlensäure auf 120° erhitzt wurde, trat keine Reaction ein, wohl aber vollzog sich die Umwandlung des Oxychinolinnatriums in das oxychinolincarbonsaure Natrium, so bald der Autoclav 7—8 Stunden auf 140—150° erhitzt wurde.

Die Reaction verläuft vollständig quantitativ nach der Gleichung:

