

301. W. Karsten: Zur Condensation der Zimmtsäure mit Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 15. Juni).

Im Anschluss an die Arbeiten von Liebermann und Hartmann über die Condensationen der Zimmtsäuren ¹⁾ habe ich die Zimmtsäure mit 2 Homologen des Benzols, dem Toluol und *m*-Xylol, condensirt. Die Reaction verläuft bei diesen Kohlenwasserstoffen ganz in dem von Liebermann und Hartmann beim Benzol festgestellten Sinne, so dass an Stelle der Diphenylpropionsäure hier die sehr ähnliche Phenyltolyl- und Phenylxylpropionsäure entsteht. Dagegen konnten die der Phenylendiphenyldipropionsäure entsprechenden Säuren, bei denen 2 Mol. Zimmtsäure mit 1 Mol. Kohlenwasserstoff in Combination treten, bei den Homologen nicht aufgefunden werden. Ebenso wenig gelang es, dem Phenylhydrindon analoge indifferente Producte aufzufinden.

Dagegen habe ich durch Oxydation der Phenyltolylpropionsäure den Ort nachgewiesen, an dem die Zimmtsäure in das Toluol eintritt.

Phenyltolylpropionsäure, $(p)CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{C_6H_5}{>CH} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Zur Darstellung derselben wurden je 5 g Zimmtsäure in 100 g Toluol gelöst und unter Umschütteln 5 g reine Schwefelsäure dazu gegeben. Darauf wurde 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, der das Condensationsproduct enthaltende Kohlenwasserstoff von den unten angesammelten Sulfosäuren abgegossen und etwa $\frac{2}{3}$ des Toluols abdestillirt. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der in verdünnter Sodalösung gelöst wurde. Diese wurde mit Aether so lange geschüttelt, als sich letzterer noch gelb färbte. In den Aether gehen nur sehr geringe Mengen von Verunreinigungen über. Alsdann wurde die Sodalösung mit Salzsäure zersetzt und der nach einigem Stehen krystallinisch gewordene Niederschlag abgesaugt, in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt. Die Säure wurde darauf, um sie von noch beigemengter Zimmtsäure zu trennen, durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser in ihr in der Kälte leicht lösliches Kalksalz übergeführt. Die Reinigung der aus dem Kalksalz erhaltenen Säure wurde noch einmal in gleicher Weise wiederholt. Nach noch zweimaligem Fällern mit Wasser aus alkoholischer Lösung war die Säure rein und entfärbte alkoholische Permanganatlösung nicht mehr sofort. Sie ist ein leichtes, weisses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 145—146°.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2582; 25, 957, 2124.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$.

Procente: C 80.00, H 6.67.

Gef. » » 79.77, 79.58, » 6.88, 6.84.

Die Säure ist, wie Ester und Salze zeigen, einbasisch.

Phenyltolylpropionsäuremethylester, $C_{16}H_{15}O_2 \cdot CH_3$, ist ein auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}O_2$.

Procente: C 80.31, H 7.09.

Gef. « » 80.27, » 7.45.

Phenyltolylpropionsaures Silber, $C_{16}H_{15}O_2 Ag$, fällt als flockiger, wenig lichtempfindlicher weisser Niederschlag durch Silbernitrat aus der Lösung des Kalksalzes.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}O_2 Ag$.

Procente: Ag 31.12.

Gef. » » 31.20.

Phenyltolylpropionsaurer Kalk, $(C_{16}H_{15}O_2)_2 Ca$, wurde durch Eindampfen seiner Lösung zur Krystallhaut erhalten und bildet mikroskopische weisse Blättchen.

Analyse: Ber. für $(C_{16}H_{15}O_2)_2 Ca$.

Procente: Ca 7.72.

Gef. » » 8.21.

Dass die vorliegende Säure β -Phenyl- β -*p*-tolylpropionsäure, $(p)CH_3 \cdot C_6H_5 > CH \cdot CH_2CO_2H$, ist, wurde durch die Oxydation bewiesen.

Phenyl-*p*-tolylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$.

Beim Zusatz von Permanganat zu der am absteigenden Kühler unter Einleiten von Wasserdampf erhitzten Lösung der Phenyltolylpropionsäure in verdünnter Sodalösung destillierte ein benzophenonartig riechender Körper über, der dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein Oel, das, mit Ligroin aufgenommen, aus diesem sich strahlig-krystallinisch abschied. Der Schmp. 56—57° stimmt, wie die Zusammensetzung, mit dem des Phenyl-*p*-tolylketons überein¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O$.

Procente: C 85.71, H 6.12.

Gef. » » 85.39, » 6.31.

p-Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H(p)$.

Aus der im Kolben gebliebenen alkalischen Lösung wurde nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats und Abfiltriren des Braunsteins durch Salzsäure eine Säure ausgefällt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus viel Wasser bei 194° schmolz, löslich

¹⁾ Kollarits und Herz, diese Berichte 6, 540.

in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich war und in Blättchen sublimirte. Diese Eigenschaften, wie auch die Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$.

Procente: C 74.34, H 4.42.

Gef. » » 73.99, » 4.57.

stimmen auf *p*-Benzoylbenzoesäure. Dies wurde auch noch durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9O_3Ag$.

Procente: Ag 32.43.

Gef. » » 32.16.

Diese beiden Oxydationsproducte sind nur mit der obigen Constitution der Phenyltolylpropionsäure in Einklang zu bringen.

Phenylxylylpropionsäure, $(CH_3)_2C_6H_3 > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2K$.

Diese Säure hat bereits Fühner, aber in noch unreinem Zustande, in Händen gehabt, da er sie als ein erst nach längerer Zeit zu einer colophoniumartigen Masse eintrocknendes Harz beschreibt. Der Körper wurde nach erlangter grösserer Uebung folgendermaassen leicht rein und krystallisirt erhalten.

Die Rohsäure, welche man genau nach der bei der Phenyltolylpropionsäure gegebenen Vorschrift beim Abdestilliren des Xylols mit Dampf erhält, wurde in verdünnter Sodalösung gelöst und von Spuren beigemengter Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Aether befreit. Darauf wurde die Lösung, zur Entfernung von Zimmtsäure, in der Kälte bis zur Rothfärbung mit Permanganat versetzt. Der Ueberschuss desselben wurde zerstört, vom Braunstein abfiltrirt und mit Salzsäure angesäuert.

Der Niederschlag wurde nach einiger Zeit krystallinisch.

Nach mehrmaligem Umfällen mit Wasser, aus methylalkoholischer Lösung, schmolz der Körper bei 111—112°. Er ist löslich in den üblichen Lösungsmitteln ausser Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}O_2$.

Procente: C 80.31, H 7.09.

Gef. » » 79.77, 80.17, » 7.40, 7.25.

Phenylxylylpropionsäure ist eine einbasische Säure, wie das Silbersalz

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}O_2Ag$.

Procente: Ag 29.92.

Gef. » » 29.82.

und das Kalksalz

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{17}O_2)_2Ca$.

Procente: Ca 7.33.

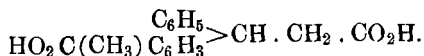
Gef. » » 7.25.

zeigen, die durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat resp. Calciumchlorid erhalten wurden und in Wasser unlöslich sind.

Ein dem vorigen entsprechender Stellungsbeweis konnte nicht erbracht werden, da die Oxydation ganz anders verlief.

Bei der Oxydation mit Permanganat entstand kein Keton, dagegen je nach der Menge des zugesetzten Oxydationsmittels zwei verschiedene Säuren.

Phenylcarboxytolylpropionsäure,



Setzt man zur Lösung der Phenylxylylpropionsäure in Sodalösung nur solange unter Erwärmen Permanganat hinzu, bis die Entfärbung eben eine langsame wird, so erhält man eine Säure, die aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure ausfällt. Sie wurde zur Entfernung etwa noch beigemengter unoxydirtter Säure mit Benzol ausgekocht und durch Umfällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser als krystallinisches weisses Pulver erhalten. Sie ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in heissem, nicht in kaltem Benzol und Wasser. Schmp. 252°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Procente: C 71.83, H 5.63.

Gef. » » 71.32, 71.95, » 5.75, 5.93.

Wie es die für die Säure angenommene Constitutionsformel verlangt, ist sie zweibasisch, wie das Silber- und das Kalksalz zeigen.

Phenylcarboxytolylpropionsaures Silber, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$, wurde durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als weisser flockiger ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$.

Procente: Ag 43.37.

Gef. » » 43.60.

Phenylcarboxytolylpropionsaurer Kalk, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca}$, wurde durch Kochen der Säure mit überschüssigem Calciumcarbonat und Wasser, Abfiltriren vom Ueberschuss und Eindampfen zur Krystallisation erhalten.

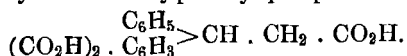
Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca}$.

Procente: Ca 12.42.

Gef. » » 12.10.

Die Säure ist demnach durch Oxydation der einen Methylgruppe des Xylylrestes entstanden.

Phenyldicarboxyphenylpropionsäure,



Um diese Säure zu erhalten, setzt man die Oxydation der Phenylxylylpropionsäure bis zur Rothfärbung fort oder kocht das erste

Oxydationsproduct in Sodalösung mit Permanganat. Nach Zerstörung des Permanganatüberschusses und Abfiltriren des Braunsteins wurde angesäuert und der klaren Lösung die Säure durch Ausäthern entzogen. Der Aether hinterliess beim Abdampfen einen festen Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser bei 218° unter Zersetzung schmolz. Die Säure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, weniger in kaltem Wasser löslich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_6$.

Procente: C 64.97, H 4.46.

Gef. » » 64.15, 64.66, 64.28, » 4.77, 5.19, 4.60.

Die Säure ist, wie es der angenommenen Formel entspricht, dreibasisch, wie das Kalk- und Barytsalz zeigen, die beide durch Kochen mit überschüssigem Calcium- resp. Baryumcarbonat und Wasser erhalten wurden.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{11}O_6)_2Ca_3$.

Procente: Ca 16.17.

Gef. » » 15.47, 16.21.

Ber. für $(C_{17}H_{11}O_6)_2Ba_3$.

Procente: Ba 39.79.

Gef. » » 39.80.

Das Silbersalz wurde wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht dargestellt.

Die Säure ist demnach durch Oxydation auch der zweiten Methylgruppe des Xylylrestes entstanden.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

302. Eug. Bamberger und L. Seeberger: Ueber die Constitution des Dicyandiamids.

[Mitgeth. von E. Bamberger aus dem chem. Laborat. der Königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Seitdem ich gegenüber dem Baumann'schen Schema



die Formel eines Cyanguanidins



für das Dicyandiamid in Vorschlag gebracht habe ¹⁾, war ich wiederholt bemüht ²⁾, derselben durch Herbeischaffung experimenteller und

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Berlin 1880.

²⁾ Diese Berichte 16, 1074 und 1462; 23, 1856; 24, 899.