

354. C. Liebermann: Notizen zur Allozimmtsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

1. Truxon aus Allozimmtsäure.

Mein in den vorhergehenden Abhandlungen begründetes Interesse an der Indongruppe führte mich von Neuem zu Versuchen, Ketoindien aus Zimmtsäure zu gewinnen, die aber wie die früheren anfangs scheitern zu sollen schienen. Mit Allozimmtsäure habe ich aber den gewünschten Erfolg theilweise erzielt.

Je 2 g Allozimmtsäure werden in einer eisgekühlten Achat-Reibschale mit einigen Gramm rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt verrieben und etwa 1 Stunde in der Eiskühlung gut bedeckt stehen gelassen. Dann lässt man die Feuchtigkeit der Luft einwirken, und trägt nach einigen Stunden die Mischung in Eiswasser ein.

Der abfiltrirte gelbliche Niederschlag wurde zur Entfernung der Säuren mit Sodalösung verrieben, und die zurückbleibende, mit Wasser gewaschene Substanz aus siedendem Eisessig umkristallisiert. Man erhält Blättchen von schwach gelblichem Schimmer, etwa 10 pCt. von der angewendeten Allozimmtsäure (aus 15 g Allosäure 1.6 g).

0.1316 g Sbst.: 0.3979 g CO₂, 0.0561 g H₂O.

0.1883 g Sbst.: 0.5695 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

C₉H₆O. Ber. C 83.03, H 4.61.

Gef. » 82.46, 82.47, » 4.74, 4.93.

Anfangs glaubte ich das gesuchte Indon vor mir zu haben; das Product verhielt sich aber in fast allen Stücken dem früher von Bergami und mir¹⁾ bei Behandlung von α -Truxillsäure mit Schwefelsäure erhaltenen polymeren Truxon, (C₉H₆O)_n, gleichb. Es schmilzt bei 294—295°, ist in Alkohol sehr schwer löslich, oxydirt sich nicht durch Kochen mit Chromsäure in Eisessig u. s. w. Einen Unterschied zeigte es darin, dass es in heissem Eisessig viel leichter löslich war, als das frühere Truxon, wie auch der directe Vergleich mit einem älteren Präparat bewies, und dass es beim gelinden Erwärmen mit alkoholischem Kali eine hübsch violette Lösung gab, die mich besonders frappirte. Letztere Reaction rührte aber offenbar von einem Nebenproduct her, welches sich gleichzeitig mit dem Truxon aus der Allozimmtsäure gebildet hatte, und das als eine gelbe, kry stallinische Substanz von viel grösserem Tinctionsvermögen gegen alkoholisches Kali in kleiner Menge aus der Mutterlauge vom Ummkristallisiren erhalten werden konnte. Wahrscheinlich ist das Neben-

¹⁾ Diese Berichte 22, 785 u. 23, 317.

product dieselbe Substanz, welche die schon von Bergami und mir beschriebene, schön blaue Kalischmelze des Truxons ergiebt.

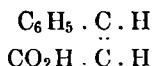
Nach dem Behandeln des neuen Truxons mit Chromsäure in Eisessig verschwand diese Reaction gegen alkoholische Kalilösung. Die leichtere Löslichkeit in Eisessig mag wohl in der Abscheidungsform der Substanz liegen und ist wohl kein genügender Grund, die beiden Truxone, deren Mischung denselben Schmelzpunkt wie die Einzelsubstanzen zeigte, für verschieden zu erklären.

Genauere Versuche mit Zimmtsäure zeigten übrigens nun, dass auch diese unter denselben Bedingungen, allerdings nur Spuren, Truxon giebt. Aus 10 g Zimmtsäure wurde 0.01 g = 0.1 pCt. Truxon erhalten.

Diese verhältnismässig leichte Truxonbildung der Allozimmtsäure im Gegensatz zur Zimmtsäure ist stereochemisch nicht ohne Interesse. Die Indonbildung giebt nämlich in der That ein gutes Kennzeichen ab zur Erkennung der Allozimmtsäuren. Schon Roser giebt an, dass nur die sogenannte β -Dibromzimmtsäure vom Schmp. 100° Dibromindon giebt, ohne allerdings, wie ich es gethan, die Indonreaction zur Trennung zu benutzen, wo es darauf ankommt, die α -Dibromzimmtsäure (Schmp. 139°) sogleich ganz rein zu bekommen.

Eine zweimalige Behandlung eines Gemisches der α - und β -Säure mit concentrirter Schwefelsäure ergab reine α -Dibromzimmtsäure vom Schmp. 137—138°. Ebenso giebt von den Glaser'schen Monobromzimmtsäuren nur die der Alloreihe angehörige, bei 120° schmelzende, sogenannte Glaser'sche β -Säure (α -Bromallozimmtsäure¹) ein Anhydroproduct, dem Leuckart²), der diesen Unterschied der beiden Isomeren feststellte, zwar die Formel $C_{17}H_{12}Br_2O_3$ giebt, das aber ein Monobromtruxon, ($C_9H_5BrO_2$), sein dürfte.

Aus diesen Indonbildungen folgt von Neuem die sterische Formel:



für die Allozimmtsäuregruppe.

Wegen ihrer Truxonbildung wird man der α -Truxillsäure eine der Formeln 2, 5 oder 6 meiner Uebersichtstabelle³) über die sterischen Truxillsäureformen zuschreiben müssen.

2. Ueber Erlenmeyer's Iso- aus Allo-Zimmtsäure.

E. Erlenmeyer sen.⁴) hat die Angabe gemacht, dass Allozimmtsäure in bronzinkhaltiger alkoholischer Lösung sich in seine »künstliche« — zum Unterschied von meiner »natürlichen« — Iso-

¹) Siehe auch diese Berichte **20**, 1577 u. **28**, 136.

²) Diese Berichte **15**, 17. ³) Diese Berichte **23**, 2516.

⁴) Ann. d. Chem. **287**, 1.

zimmtsäure umwandelt. Da mir viel daran liegen musste, diese Isozimmtsäure persönlich kennen zu lernen, und sie womöglich weiter zu verfolgen, als dies Erlenmeyer bei den sehr kleinen Mengen Allozimmtsäure, die er dem Versuch opferte, vermochte, habe ich nach Erlenmeyer's Vorschrift und einigen privaten Angaben desselben mehrere Versuche in Gang gesetzt. Nur ganz reine Allozimmtsäure kam zur Verwendung. Um bei dem sehr subtilen Verhalten der Isozimmtsäure Witterungseinflüsse soviel wie möglich auszuschliessen, sind nach einigen vergeblichen Vorversuchen die Versuche über das ganze Jahr ausgedehnt und im Dunkeln theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils im Eisschrank ausgeführt worden. Bei den drei Hauptversuchen, die mit je 10 g Allozimmtsäure angestellt wurden und sich

von Anfang Juni	bis Ende Juli 1895
» » März	» » April 1896
» » October 1897	» » März 1898

ausdehnten, wurde auch die Zeit, nach der die alkoholische Lösung der Vorschrift gemäss mit Wasser versetzt wird, mehrfach variiert. Durch den Wasserzusatz wurde, entsprechend Erlenmeyer's Angaben, auch ein Oel ausgeschieden, das mehr oder weniger langsam mit der Zeit zu schönen Krystallen erstarrte. Die Mutterlaugen gaben dann allmählich neue Mengen von krystallisirendem Oel oder gleich von Krystallen, die vielfach sehr schön ausgebildet waren.

In fast allen Fällen schmolzen die Krystalle scharf bei 67—68°, dem Schmelzpunkt der Allozimmtsäure, nie unter 60°, was auf nur minimale Spuren von Verunreinigungen schliessen lässt. Meist waren die Krystalle, welche völlig klar waren und auch beim Herausnehmen und Aufbewahren klar blieben, schon mit blossem Auge als Allozimmtsäure zu erkennen. Hr. Dr. A. Fock hatte wiederum die grosse Liebenswürdigkeit, eine grosse Anzahl Anschüsse, so wie sie sich ergaben, krystallographisch zu durchmustern, wobei er wohl bisweilen verschiedene Ausbildung, aber nur die Krystallform der Allozimmtsäure fand. Nur einmal erhielt ich aus den letzten Mutterlaugen einige Kryställchen, welche beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit porzellanartig wurden, sie erwiesen sich aber als ein Zinksalz.

Somit ist es mir niemals gelungen, meine Allo- in künstliche Iso-Zimmtsäure überzuführen. Für das Nacharbeiten reicht daher offenbar die vorhandene Vorschrift nicht aus, und es wäre daher sehr dankenswerth, wenn dieselbe von Hrn. Erlenmeyer noch etwas ergänzt würde, wofür ich gern mit einiger Allozimmtsäure zur Verfügung stehe.

Bei der Gelegenheit habe ich auch einige Versuche des Zusammensetzungskrystallisirens von Zimmtsäure und Allozimmtsäure gemacht,

um etwa zu den Erscheinungen der Isosäure zu kommen. Aetherische, mit Ligroin versetzte Lösungen wurden am Boden enger, hoher Cylindr der langsamem freiwilligen Verdunstung überlassen. Oft bekommt man, wie zu erwarten, ölige, schwer erstarrende Rückstände. Bei einer Mischung mit 6 pCt. Zimtsäure ergab sich ein grosser, stark geschichteter Krystall von Allozimtsäure, umgeben von einer verworrenen Krystallisation von Zimtsäurenadeln. Die Versuche blieben also negativ.

3. Haltbarkeit der Allosäuren.

Allozimtsäure und allozimtsaures Anilin halten sich im Dunkeln seit 4 Jahren, letztere Verbindung auch im diffusen Licht unverändert; Allocinnamylidenessigsäure zeigte nach 2-jähriger Aufbewahrung im Dunkeln, fractionirt krystallisiert, noch in allen Fractionen den richtigen Schmelzpunkt 138°.

355. J. Kersten: Ueber einige Condensationen von Aldehyden mit Hydrocotarnin.

(Eingegangen am 3. August.)

Gelegentlich seines Aufbaues des Isonarcotins aus Hydrocotarnin und Opiansäure¹⁾ hat C. Liebermann gezeigt, dass unter ähnlichen Bedingungen auch Benzaldehyd sich mit Hydrocotarnin zu einer alkaloidartigen Verbindung vereinigt. Es war daher zu erwarten, dass Hydrocotarnin allgemeiner so mit aromatischen Aldehyden reagiren würde. Ich wurde daher von Hrn. Professor Liebermann veranlasst, in dieser Richtung Versuche anzustellen, die mich auch nach Ueberwindung mehrfacher Schwierigkeiten zu einer Anzahl neuer Basen geführt haben.

Da die Condensationsproducte bei Anwendung der 73-prozentigen Schwefelsäure vielfach verharzten und in Folge dessen schwer zu reinigen waren, habe ich an Stelle der Schwefelsäure mit Erfolg rauchende Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 benutzt. Erwähnenswerth ist, dass sich hierbei die verschiedenen Aldehyde unter denselben Versuchsbedingungen dem Hydrocotarnin gegenüber verschieden verhalten, sowohl den reagirenden Molekülzahlen als der Wasserabspaltung nach. Die so entstehenden Basen sind alle äusserst schwer verbrennlich; die Analysen müssen daher mit Bleichromat ausgeführt werden.

Da ich aus Hydrocotarnin und Benzaldehyd bei Anwendung der rauchenden Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure nicht das Lieber-

¹⁾ Diese Berichte 29, 183.