

195. Johannes Thiele: Ueber Hydrocinnamoïn.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Wie E. Charon kürzlich mittheilte¹⁾, liefert Crotonaldehyd mit Kupfer-Zink reichliche Mengen des entsprechenden Pinakons. Ich habe vor längerer Zeit auf gleiche Weise den Zimmtaldehyd reducirt und dabei das Hydrocinnamoïn,



erhalten. 100 g Zimmtaldehyd werden mit 200 g Zinkstaub, der mit 75 g Kupfersulfat verkupfert ist, und 1500 ccm Alkohol von ca. 33 pCt. 2—2½ Stdn. gekocht, wobei der Geruch nach Zimmtaldehyd völlig verschwindet. Nach dem Erkalten saugt man ab und zieht den Zinkstaub mehrmals mit kochendem Alkohol aus. Der Alkohol hinterlässt ein dickes, gelbliches Oel, aus dem sich bald Hydrocinnamoïn in weissen Blättchen abscheidet. Man wäscht mit Aether und krystallisirt aus Alkohol um. Weisse Blättchen, schwer löslich in Alkohol und Aether, Schmp. 153—154°. Ausbeute 11—12 g.

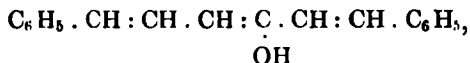
0.1708 g Subst.: 0.5090 g CO₂, 0.1077 g H₂O.

0.2052 g Subst.: 0.6100 g CO₂, 0.1259 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 81.20, H 6.77.

Gef. » 81.26, 81.07, » 7.00, 6.82.

Hydrocinnamoïn reducirt Permanganat in Soda und nimmt in Eisessig Brom auf. Durch Säuren oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird es sehr leicht verharzt, ebenso beim Behandeln mit alkoholischem Kali, sodass Versuche, durch Wasserabspaltung einen Körper,



darzustellen, bis jetzt erfolglos blieben. Kochen mit PbO₂ und Wasser giebt Zimmtaldehyd und Zimmtsäure. Essigsäureanhydrid greift nur schwer an.

Diacetat. 2.6 g Hydrocinnamoïn, in 8 ccm Pyridin gelöst, werden unter Eiskühlung mit 2.4 g Acetylchlorid versetzt. Man lässt über Nacht stehen, versetzt die feste Masse mit Wasser und wäscht mit verdünnter Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse, kleine Prismen vom Schmp. 118—119° (Erweichen von 115° ab). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig oder Alkohol. Ausbeute quantitativ.

¹⁾ Compt. rend. 128, 736.

0.1430 g Sbst.: 0.3955 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.43, H 6.29.

Gef. » 75.38, » 6.43.

Dibenzoat. 3 g Hydrocinnamoïn in Pyridin werden ebenso mit 4 g Benzoylchlorid behandelt. Feine, farblose Nadeln aus Benzol-Ligroïn, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol. Schmp. 169—170°. Durch Verseifung wird Hydrocinnamoïn zurückgebildet.

0.1670 g Sbst.: 0.4977 g CO₂, 0.0868 g H₂O.

C₃₂H₂₆O₄. Ber. C 81.01, H 5.49.

Gef. » 81.25, » 5.77.

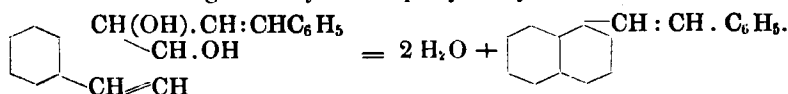
Das dicke Oel, welches das Hauptproduct der Reduction des Zimmtaldehyds ist, scheidet allmählich noch etwas Hydrocinnamoïn aus. Destillirt man das Oel, so erhält man unter Verkohlungen und Wasserabspaltung ein braunes Destillat, aus dem sich ein Kohlenwasserstoff, C₁₈H₁₄, in weissen Blättchen abscheidet, die, in Alkohol sehr schwer löslich, bei 205—207° schmelzen.

0.2065 g Sbst.: 0.7098 g CO₂, 0.1165 H₂O.

C₁₈H₁₄. Ber. C 93.91, H 6.09.

Gef. » 93.75, » 6.26.

Vielleicht liegt Phenyl- α -naphthyläthylen vor:



196. Otto Fischer: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf N-Alkyl-Pyridone und -Chinolone. II.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Vor einem Jahre habe ich (diese Berichte 31, 609) eine Mittheilung veröffentlicht, worin ich ein Verfahren angab, α -Chlor-Pyridine und -Chinolone aus den Decker'schen N-alkylylirten Pyridonen etc. zu gewinnen. Diese Reaction ist inzwischen durch eine Reihe jüngerer Fachgenossen näher studirt worden. Es zeigte sich, dass die Reaction eine allgemeine ist, insofern überall da, wo sich Alkyl-Pyridine oder -Chinolone durch Oxydation in α -N-Alkylpyridone etc. überführen lassen, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Hitze sich Halogenalkyl abspaltet und α -Chlor-Pyridine und -Chinolone entstehen. So gaben sowohl N-Methyl- wie -Aethyl-Pyridon mit Phosphorpentachlorid das α -Chlorpyridin, aber auch N-Benzylpyridon spaltet Benzylchlorid ab und giebt α -Chlorpyridin. Aus den N-alkylylirten Toluchinolonen, Naphtochinolonen wurden ebenfalls α -Chlortoluchino-