

**168. Emil Erlenmeyer und G. Hilgendorff:
Überführung von synthetischer und Heterozimtsäure in Storaxzimtsäure.**

[Mitteilung aus der Kaiserlichen Biologischen Anstalt zu Dahlem.]

(Eingegangen am 9. April 1910.)

In unserer letzten Abhandlung¹⁾ haben wir gezeigt, daß man aus der als einheitlich anerkannten Storaxzimtsäure auf dem Wege über den durch Oxydation in stark alkalischer Lösung entstehenden Benzaldehyd zu synthetischer Zimtsäure und damit auch zu Heterozimtsäure gelangt. Da bei der Bildung des Benzaldehyds durch Oxydation an eine Veränderung des Benzaldehyd-Moleküls durch Substitution nicht zu denken ist, so konnte man nur annehmen, daß der Benzaldehyd bei gleichbleibender Konstitution seine Eigenschaften teilweise zu modifizieren vermag, eine Erscheinung, welche man am besten mit Zustandsänderung²⁾ bezeichnet.

Ähnlich hatten wir früher³⁾ den Übergang von Storaxzimtsäure in Heterozimtsäure durch Schwefelsäure festgestellt, und, da die gebildete Heterosäure frei von Schwefel war und die Zusammensetzung $C_9 H_8 O_2$ besaß, mußten wir auch diese Umwandlung als Zustandsänderung auffassen.

Wie schon erwähnt, gelingt es auch, die Zustandsänderung in der entgegengesetzten Richtung von der Hetero- oder der synthetischen Zimtsäure in die Storaxzimtsäure zu bewerkstelligen, so z. B. durch Erhitzen mit Acetanhydrid.

Neuerdings fanden wir nun, daß reinste synthetische Zimtsäure oder die daraus durch Fällung gewonnene Heterozimtsäure auch beim Erhitzen ihrer farblosen wäßrigen Lösung mit Tierkohle bis auf einen Verlust von ca. 10% bei Anwendung von 10—20 g in Storaxzimtsäure überführbar ist.

Nach den genau stimmenden Analysen der Heterozimtsäure ist es natürlich undenkbar, anzunehmen, daß sie 10% einer anders zusammengesetzten Säure enthielt, zumal da sich aus der zu dem Versuche benutzten Tierkohle sowohl durch Sodalösung als durch Alkohol nur noch etwas Storaxsäure herausarbeiten läßt.

Die Tierkohle ist bekanntlich ein Spezicicum für die Entfernung der färbenden Zersetzungspprodukte, welche bei höherer Temperatur oder unter anderen Bedingungen aus organischen Körpern entstehen.

¹⁾ Diese Berichte 43, 957 [1910].

²⁾ Vgl. Emil Fischer, Aminosäuren usw., S. 41.

³⁾ Diese Berichte 42, 2659 [1909].

Die gefärbten Zersetzungprodukte der Zimtsäure sind, wie wir feststellen konnten, nicht imstande, das Krystallisationsvermögen der Storaxsäure zu beeinflussen, in dem vorliegenden Falle kommen sie aber als durch die Tierkohle weggeschaffte Verunreinigung ganz und gar nicht in Frage, weil die behandelten Säuren farblos waren.

Möchte man dennoch den Übergang von synthetischer und Heterozimtsäure in Storaxzimtsäure durch Kochen mit Tierkohle als eine Trennung der Storaxsäure von einer verunreinigenden Begleitsäure anderer Zusammensetzung ansprechen, so muß man sich vor Augen halten, daß durch unsere Untersuchung der Beweis erbracht wurde, daß als Verunreinigungen der synthetischen und der Heterozimtsäure nur substituierte Zimtsäuren in Frage kommen. Wieso aber durch das Kochen der Lösung eines Gemisches von Storaxzimtsäure und einer substituierten Zimtsäure mit Tierkohle die substituierte Zimtsäure zum Verschwinden gebracht werden sollte, ist nicht einzusehen. Trotzdem haben wir Gemische von substituierten Zimtsäuren und Storaxsäuren mit Tierkohle gekocht und uns davon überzeugt, daß die zugesetzten Säuren auf diesem Wege nicht zum Verschwinden gebracht werden können.

Hiernach muß man die Bildung von Storaxsäure beim Kochen der Heterozimtsäure mit Tierkohle als einen Übergang von dem der Heterozimtsäure eigenen Zustand in den Zustand der Storaxsäure auffassen, analog dem Übergang des im amorphen Zustand leicht löslichen Tetrapeptids von E. Fischer in die krystallinische, schwerer lösliche Modifikation durch Erwärmung der alkoholischen Flüssigkeit.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht das Resultat von zwei Versuchen, bei denen unter Anwendung von 240 g und einmal von 2 kg synthetischer Zimtsäure die Begleitsäure durch das Fällungsverfahren derart angereichert wurde, daß die erhaltene Menge im ersten Fall 0.6 g, im zweiten Fall 0.5 g, d. h. 0.25 resp. 0.025% des Ausgangsmaterials betrug. Die so angereicherte Begleitsäure mußte nach den Erfahrungen, die mit Gemischen von *p*-Methylzimtsäure und Storaxzimtsäure gemacht worden waren, zu 100% aus der Begleitsäure bestehen. Es zeigte sich jedoch, daß die angereicherte Substanz unverändert die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Heterozimtsäure besaß.

Bei der wiederholten Lösung der Heterozimtsäure in Soda und darauffolgender partieller Fällung mit Salzsäure findet ein ganz allmäßlicher Zustandswechsel statt.

Auch die aus Versuchen von Hrn. Dr. Marx sich ergebende Tatsache, daß ein Gemisch von 20 g synthetischem Benzaldehyd und

30 g Acetanhydrid nach 10-stündigem Erhitzen auf 170° im Rohr bei darauffolgender Kondensation mit Natriumacetat Storax zimtsäure liefert, spricht zugunsten der Zustandsänderung.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche erfolgt an anderer Stelle.

169. Eduard Kurowski: Thallo-Acetylacetonat.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Odessa.]

(Eingegangen am 31. März 1910.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Acetylacetone von verschiedener Metalle¹⁾ wollte ich auch die Acetylacetone des Thalliumoxyds und -oxyduls darstellen. Die Thalliumoxydulverbindung ist leicht zu erhalten, dagegen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das Derivat des Thalliumoxyds darzustellen. Das Thalliumoxyd löst sich zwar beim Umschütteln oder langen Stehen mit einer alkoholischen Lösung des Acetylacetons auf, aber dabei wird das Oxyd zu Oxydul reduziert. Das Acetylacetonat des Tl_2O bietet wegen seiner Reaktion mit Schwefelkohlenstoff Interesse; ich will deshalb hier in kurzen Umrissen die Eigenschaften, sowie die Art und Weise der Darstellung dieser Thalliumverbindung beschreiben.

Das Thallo-Acetylacetonat wird durch Einwirkung von Acetylaceton auf Tl_2CO_3 dargestellt. Zu diesem Zweck wird Tl_2CO_3 mit einer Lösung von Acetylaceton in Alkohol gekocht, wobei das sich bildende Thallo-Acetylacetonat vom Alkohol gelöst wird. Der Überschuß an Tl_2CO_3 wird abfiltriert; nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle des Thallo-Acetylacetonats aus, welche mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Das Salz besteht aus weißen, kleinen, nadelartigen Krystallen mit einer schwachen bräunlichen Schattierung, welche nach langem Waschen mit Äther immer intensiver wird. Unter dem Mikroskop sieht man, daß jeder Krystall eine flache, nadelige Form hat. Die Krystalle gehören der holodriischen Form des monoklinen Systems an²⁾. In gewöhnlichem Lichte sind die Krystalle ganz durchsichtig und im polarisierten zeigen sie eine starke Interferenz-Färbung. Das Thallo-Acetylacetonat schmilzt

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 40, 580 [1908].

²⁾ Nach der Bestimmung von Hrn. Prof. M. D. Sidorenko.