

sam machen, dass mit der in Japan vielfach als Zierpflanze im Zimmer aufgestellten *Adonis amurensis* in Folge des erheblichen Gehaltes an dem toxisch wirkenden Adonin vorsichtig umgegangen werden muss.

Hrn. M. Yamamoto sage ich für seine werthvolle Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen besten Dank.

#### 411. C. Liebermann und A. Hartmann: Ueber die Condensation der Allozimmtsäure mit Phenolen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Interessante Versuche von G. Krämer und A. Spilker<sup>1)</sup> haben gelehrt, dass Styrol bei Gegenwart von Schwefelsäure sich mit den Homologen des Benzols additionell verbindet. Gleichzeitig zeigte W. Königs<sup>2)</sup>, dass sowohl Styrol, wie auch gewisse andere ungesättigte und diesen verwandte Kohlenwasserstoffe (Isoamylen, Naphthalinbhydrür, Terpentinöl) die gleiche additionelle Verbindungsfähigkeit den Phenolen gegenüber besitzen. Dass auch Abkömmlinge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieselben Reactionen einzugehen befähigt seien, wurde bisher nicht festgestellt, vielmehr blieben dahin zielende Versuche, die mit der Zimmtsäure, der Carbonsäure des ganz besonders reactionsfähigen Styrols angestellt wurden, wie mir die genannten Herren freundlichst mittheilten, vor der Hand erfolglos.

Da theoretische Gesichtspunkte vermuthen liessen, dass die labilere Allozimmtsäure sich in dieser Hinsicht weit reactionsfähiger als die Zimmtsäure erweisen würde, so erbaten und erhielten wir von den Herren Königs und Krämer und Spilker bereitwilligst die Erlaubniss, einige Versuche mit der Allozimmtsäure anzustellen. Auch hat uns unsere Voraussetzung nicht getäuscht, vielmehr condensirt sich die Allozimmtsäure mit grösster Leichtigkeit mit den Phenolen (Phenol, Resorcin, Pyrogallussäure, Phloroglucin).

Als für die Condensation geeignete Reactionsbedingungen erwiesen sich auch hier die zuletzt von Königs für die Einwirkung von Styrol auf Phenol benutzten. 10 g feingepulverte Allozimmtsäure wurden mit 10 g Phenol und 5 ccm Eisessig gelöst, und unter sorg-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3169 und 3269.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3145 und XXIV, 180.

fältiger Kühlung 10 ccm englische Schwefelsäure mit 5 ccm Eisessig verdünnt hinzugegeben. Die Mischung färbt sich sofort gelblich und geht im Laufe eines Tages in ein tiefes Rothgelb über, indem sie sich allmählich zu einer zähen Flüssigkeit verdickt. Da keine der Ausgangssubstanzen für sich mit Eisessig und Schwefelsäure ein ähnliches Verhalten zeigt, so kann dasselbe hier wie in den folgenden Fällen als Erkennungszeichen der eingetretenen Kondensation dienen.

Nach viertägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Mischung in Wasser gegossen, ausgeäthert und der abgehobene Aether, der alle in Betracht kommenden Substanzen enthält, zunächst mit Wasser geschüttelt, um ihn von der aufgenommenen Essigsäure zu befreien. Hierauf wurde dem Aether durch erschöpfendes Ausschütteln mit Sodalösung eine Säure entzogen. Der so gereinigte Aether hinterliess jetzt beim Verdunsten ein noch etwas nach Phenol riechendes Oel, das nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Bei späteren Darstellungen genügten einige Kryställchen der reinen Substanz, um die Masse alsbald zum Erstarren zu bringen, worauf sie zur Reinigung auf Thonscherben gestrichen wurde.

Die letztere Substanz erwies sich als ein in Soda unlösliches, indifferentes Product, das in Alkohol leicht löslich ist, und durch vorsichtigen Wasserzusatz zu dieser Lösung in schönen farblosen Nadeln ausfällt. Auch in Petroläther ist es beim Erwärmen löslich, und krystallisirt daraus beim Verdunsten in rosettenförmig gestellten Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei  $82^{\circ}$  liegt. Im luftverdünnten Raum (30 mm Druck) destillirt es grossentheils unzersetzt bei ca.  $237^{\circ}$  (uncorrig.); doch liess sich der Siedepunkt wegen des Stossens der Flüssigkeit nur ungenau bestimmen.

In die Sodalösung war bei dem oben erwähnten Ausschütteln des Aethers eine Säure übergegangen, die nach dem Ansäuern der Lösung mit Aether wieder herausgeholt wurde. Auch sie ist zunächst ölig, erstarrt aber bald zu Krystallen. In Alkohol ist die Säure sehr löslich und fällt durch Wasser nicht leicht aus, wodurch sie sich von der Zimmtsäure unterscheidet. Aus heissem Benzol lässt sie sich umkrystallisiren, wodurch man von allfallsig vorhandener Allozimmtsäure trennt. Die benzolischen Mutterlaugen lassen bei Zusatz von Ligroin noch etwas derselben Substanz fallen. 10 g Allozimmtsäure lieferten ca. 4.5 g indifferentes Product und 3.5 g Säure. Die letztere wird im Folgenden als Oxydiphenylpropionsäure beschrieben.

Oxydiphenylpropionsäure,  $C_{15}H_{14}O_3$ . Die Substanz krystallisirt in Blättchen, die bei  $151^{\circ}$  schmelzen. Dass sie frei von Zimmt- und Allozimmtsäure ist, erkennt man daran, dass ihre Lösung in Soda Kaliumpermanganatlösung zwar sofort reducirt, aber ohne dass der Geruch nach Bittermandelöl auftritt.

Die Analyse ergab:

|   | Gefunden | Ber. für $C_{15}H_{14}O_3$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 74.55    | 74.38 pCt.                 |
| H | 6.17     | 5.78 »                     |

Das Ammoniumsalz der Säure verliert beim Abdampfen Ammoniak. Aus der Lösung des Ammonsalzes fällt Bleizucker einen weissen Niederschlag, desgleichen Silberlösung ein weisses Silbersalz. Das Calcium- und Baryumsalz sind leicht löslich. Das durch Kochen der Säure mit in Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat erhaltene Baryumsalz ergab bei  $110^0$  getrocknet:

|    | Gefunden | Ber. für $(C_{15}H_{13}O_3)_2Ba$ |
|----|----------|----------------------------------|
| Ba | 22.08    | 22.13 pCt.                       |

Die Säure ist demnach durch Zusammenlagerung gleicher Moleküle Allozimmtsäure und Phenol entstanden. Höchst wahrscheinlich kommt ihr eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zu:



von denen die erstere unter Berücksichtigung der bei der Styrolxylosynthese von Krämer und Spilker gemachten Erfahrungen die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Der oben gewählte Name der Säure passt für beide Formeln, und mag bis zu näherer Entscheidung der Constitution gelten. Für die Formel I wird, wenn sie sich bestätigt, besser der Name Phenylhydrocumarsäure zu wählen sein.

Auch mit welcher Stellung der Phenolrest in die Hydrozimmtsäure eingefügt ist, d. h. ob eine *o*-, *p*-, oder *m*-Verbindung vorliegt, bedarf noch der Feststellung.

Eine Entscheidung dieser Frage schien im ersten Augenblick der indifferente Begleiter der Reaction zu liefern, den wir als Phenylhydrocumarin bezeichnen zu dürfen glauben.

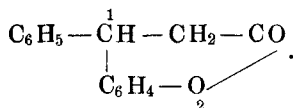
Phenylhydrocumarin,  $C_{15}H_{12}O_2$ . Diese Substanz enthält 1 Mol. Wasser weniger als die Oxydiphenylpropionsäure.

|   | Gefunden |       | Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
|   | I.       | II.   |                            |
| C | 80.11    | 80.54 | 80.35 pCt.                 |
| H | 5.56     | 5.72  | 5.35 »                     |

Die Substanz ist auch in heisser Sodalösung fast unlöslich, färbt dieselbe aber im unreinen Zustande gelb. Im reinen lässt sie die Sodalösung farblos. Dagegen löst sich das Phenylcumarin beim Kochen mit Alkalien bald auf. Durch Zusatz von Säure fällt eine anscheinend veränderte Substanz in weissen Flocken aus, die aber ein eigenthümliches Verhalten zeigen. Versucht man sie in Soda zu

lösen, so erweisen sie sich nämlich darin nur noch etwa zur Hälfte löslich, und der unlösliche Theil zeigt nun alle Eigenschaften der Ausgangssubstanz. Der in die Sodalösung übergegangene Antheil, durch Säure gefällt, ist wieder nur partiell in Soda löslich u. s. w., so dass durch dreimaliges Wiederholen der Operation fast die ganze Substanz in Form des indifferenten Productes zurückgewonnen wurde. In der alkalischen Lösung befindet sich also eine Säure, die das Bestreben besitzt, in ihr Anhydrid, das Phenylhydrocumarin, überzugehen, ähnlich wie Cumarinsäure in Cumarin übergeht. Diese Reaction zeigt auch, dass die vorliegende Verbindung der gleichzusammengesetzte Zimmtsäurephenylester nicht sein kann. Auch schmilzt letzterer nach Anschütz<sup>1)</sup> bereits bei 72.5°. Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei künftig vorsichtigerem Arbeiten sich die zugehörige Säure wird fassen lassen.

Die Bildung des Phenylhydrocumarins wird sehr leicht verständlich, wenn man annimmt, dass entsprechend der Formulirung I für die Oxydiphenylpropionsäure der Phenolrest mit der *o*-Stellung in die Reaction eingetreten ist, und hierauf die Anhydridbildung stattgefunden hat, entsprechend der Formel:



Wie sehr auch das geschilderte Verhalten der indifferenten Substanz für die Cumarinformel desselben spricht, so soll doch nicht unerwähnt bleiben, dass aus der zweiten für die Oxydiphenylpropionsäure als möglich bezeichneten Formel sich für einen anhydridartigen Körper noch eine andere, nicht den Cumarinen zugehörige Formulirung ergibt.

Unsere Oxydiphenylpropionsäure scheint übrigens nicht die zum Phenylhydrocumarin zugehörige Phenyl-*o*-hydrocumarsäure zu sein. Wenigstens ist es uns bisher nicht geglückt, die beiden Substanzen in gegenseitigen genetischen Zusammenhang zu bringen. Beim längeren Schmelzen bei 160° wird die Oxydiphenylpropionsäure zwar verändert, aber ohne dass sich Phenylhydrocumarin bildet. Möglicherweise könnte unsere Säure die Phenyl-*p*-hydrocumarsäure sein.

Noch lebhafter als mit Phenol reagirt Allozimmtsäure unter den Bedingungen des obigen Versuches mit Resorcin. Die Reaktionsmischung nimmt hier alsbald eine tiefe, schön orangerothe Färbung an. Die nach einigen Tagen Stehens in derselben Weise getrennten Producte ergaben eine Säure, die sich der grössten Menge nach als

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1945.

unveränderte Allozimmtsäure erwies, und ein indifferentes, hier intensiv gelb gefärbtes, zähes Product. Letzteres erhält man durch Lösen in Benzol und vorsichtigen Zusatz von Lignoïn als zwar aus Kryställchen bestehende, aber zähe Masse, die erst allmählich unter Petroläther erhärtet. Die Verbindung, welche wir als Phenylxyhydrocumarin bezeichnen, entsprach der erwarteten Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}O_3$ .

|   | Gefunden | Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 75.12    | 75.00 pCt.                 |
| H | 5.35     | 5.00 „                     |

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Petroläther fast, in Wasser ganz unlöslich. Sie löst sich schon in der Kälte in Soda und Ammoniak mit gelber Farbe auf. Doch entzieht Aether der ersteren Lösung die Substanz. In der ammoniakalischen Lösung bringt Chlorbaryumlösung keine, Bleizuckerlösung eine gelbe Fällung hervor.

Auch Pyrogallol und Phloroglucin reagiren in gleicher Weise gegen Allozimmtsäure. Xylol condensirt sich unter den obigen Verhältnissen mit der Allozimmtsäure ebenso wenig, wie mit der Zimmtsäure, vielmehr war dabei die ganze Allozimmtsäure in Zimmtsäure übergegangen. Doch wirkte hier offenbar die Unlöslichkeit des Xylols in Eisessig störend, und es werden sich wohl Verhältnisse ermitteln lassen, unter denen auch diese Reaction von statten geht; dies scheint z. B. bei Einhaltung der von Krämer für die Styrolxylolcondensation angegebenen Vorschrift der Fall zu sein. Für den Eintritt dieser Reactionen der Allozimmtsäure kommt es immer darauf an, deren vorherige Selbstumlagerung in Zimmtsäure zu verhüten.

Die entsprechenden Versuche zur Condensation der Phenole mit Zimmtsäure gestalten sich dadurch wesentlich ungünstiger, dass die Zimmtsäure ihrer Schwerlöslichkeit halber bei Einhaltung obiger Verhältnisse grösstentheils ungelöst bleibt. Indessen färbt sich auch hier schon, zum Zeichen einer beginnenden Condensation, die Mischung gelblich. Verbessern lassen sich die Verhältnisse etwas durch Vermehrung der als Lösungsmittel dienenden Mischung gleicher Volume Eisessig und Schwefelsäure. Aber erst, als wir die vorliegende Arbeit für den Druck abzuschliessen im Begriff waren, fanden wir die richtigen Bedingungen zur Condensation auch der Zimmtsäure mit Phenol. Man braucht in der That nur die Mischung von z. B. 5 g Zimmtsäure, 5 g Phenol, 7 ccm Schwefelsäure und 7 ccm Eisessig auf dem schwach siedenden Wasserbade zu erhitzen, um die Färbung alsbald nach Rothorange übergehen zu sehen.

In einigen Stunden ist dann die Zimmtsäure grossentheils umgewandelt. Von den Producten der Reaction konnten wir bisher ausser

etwas unveränderter Zimmtsäure und Phenol nur das Phenylhydrocumarin isoliren, welches auch hier in reichlicher Menge entsteht, und mit dem aus der Allozimmtsäure erhaltenen in allen Eigenschaften identisch ist. Die bei  $82^{\circ}$  schmelzende Substanz ergab:

|   | Gefunden | Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 80.29    | 80.35 pCt.                 |
| H | 5.61     | 5.35 »                     |

Schliesslich haben wir noch durch Isolirung kleiner Mengen Phenylhydrocumarins nachweisen können, dass auch bereits in der Kälte eine sehr langsam verlaufende geringe Condensation der Zimmtsäure stattfindet, sowie ferner, dass die Zimmtsäure sich beim Erwärmen auch mit anderen Phenolen leicht condensirt.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 412. C. Liebermann: Nachträgliches zum $\psi$ -Tropin.

(Eingegangen am 1. August.)

Meiner diese Berichte XXIV, 2344 geäusserten Absicht gemäss, habe ich das  $\psi$ -Tropin der Oxydation unterworfen, um festzustellen, ob dasselbe ebenso wie das Tropin hierbei Tropinsäure liefere. Obwohl mir hierfür nur noch 5 g  $\psi$ -Tropin zur Verfügung standen, ist mir dieser Nachweis doch in aller Schärfe gelungen.

Das zur Oxydation und Isolirung der Producte angewendete Verfahren war genau dasselbe wie das diese Berichte XXIII, 2518 und XXIV, 606 für die Ecgonine und das Tropin benutzte. Die erhaltene Tropinsäure zeigte alle früher beobachteten Eigenschaften. Sie besass dieselben Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Alkohol wie früher, reagirte stark sauer und löste Kupferoxyd und Silberoxyd. Die silberhaltige Lösung gab beim Erwärmen sofort einen Silberspiegel. Die Tropinsäure schmolz bei  $251^{\circ}$ ; ihre Lösung reducirte Kaliumpermanganat; das Kupfersalz, bei  $125^{\circ}$  getrocknet, gab:

|    | Gefunden | Ber. für $C_8H_{12}NO_4 \cdot CuOH$ |
|----|----------|-------------------------------------|
| Cu | 23.74    | 23.69 pCt.                          |

Neben der Tropinsäure scheint auch hier die beim Tropin beobachtete Ecgoninsäure gebildet zu werden.