Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band VII. Jahrgang 1877.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1877.

In Commission bei G. Franz.

Herr Erlenmeyer spricht:

1) „Ueber Paramethoxyphenylglycolsäure und Paramethoxyphenylglycocoll.

Die Studien über die Bildung der Hydroxy- und Amidosäuren aus Aldehyden resp. deren Ammoniakverbindungen, welche ich früher in der Fettreihe vorgenommen, habe ich jetzt auch auf die aromatische Reihe ausgedehnt.

Anismandelsäure, Paramethoxyphenylglycolsäure.

Die Hydroxysäure, welche zu dem Benzylaldehyd in derselben Beziehung steht, wie die Milchsäure zum Aethylaldelyd, die sogenannte Mandelsäure, lässt sich durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Blausäure und Salzsäure leicht gewinnen. Bisher war es aber nicht gelungen, in derselben Weise aus dem Anisaldehyd die entsprechende Hydroxysäure darzustellen. Ich habe desshalb Herrn Dr. Schäuffelen veranlasst, von Neuem Versuche zur Bildung der Anismandelsäure vorzunehmen.

Es wurde zunächst versucht, durch Vereinigung der Blausäure mit dem Anisaldehyd das Nitril der gesuchten Säure darzustellen.

In eine ätherische Lösung von Anisaldehyd wurde ein Ueberschuss von absoluter Blausäure eingetragen und die Mischung 2 Tage an einem mässig warmen Ort sich selbst überlassen. Nach freiwilligem Verdunsten des Aethers und

der überschüssigen Blausäure blieb eine ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen und Rühren krystallinisch erstarrte. Die durch Umkrystallisiren gewonnenen farblosen Nadeln schmolzen bei 63°, lösten sich schwer in Wasser, aber leicht in Aether und in Alkohol und hatten die Zusammensetzung $C_9 H_9 NO_2$ oder $CH_3 - O - C_6 H_4 - CHOH - CN$.

Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt zerfällt dieses Hydroxynitril in Anisaldehyd und Blausäure und mit Höllensteinlösung erwärmt giebt es einen Niederschlag von Cyansilber.

Mit Salzsäure am aufsteigenden Kühler gekocht, verwandelt es sich unter Bildung von Salmiak in eine braune Harzmasse, die aus einer Sodalösung Kohlensäure entbindet und sich auflöst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen amorphen Niederschlag vom Aussehen des Thonerdehydrats, der beim Verweilen über Schwefelsäure in ein Esteranchydrid überzugehen scheint. Die Analyse des Baryumsalzes, das ebenfalls nicht krystallisirt ist, ergab die Zusammensetzung $C_{18} H_{18} Ba O_6$ oder

$$\left.\begin{matrix} CH_3 - O - C_6 H_4 - CHOH - CO\,O \\ CH_3 - O - C_6 H_4 - CHOH - CO\,O \end{matrix}\right\rangle Ba.$$

Paramethoxyphenylglycocoll.

Die Aldehyde der aromatischen Reihe bilden bekanntlich nach folgender Gleichung, worin R ein aromatisches Radical bedeutet, mit Ammoniak die sogenannten Hydramide:

$$(R - CH.O)_3 + (NH_3)\,2 = (H_2 O)_3 + (R - CH)_3 N_2$$

Es war nun interessant zu versuchen, ob sich mit den Hydramiden nicht Blausäure in folgender Weise verbinden lasse:

I.
$$\begin{matrix} R - CH \\ R - CH \\ R - CH \end{matrix}\!\!\gtrless\!\!N + \begin{matrix} HCN \\ \\ HCN \end{matrix} = \begin{matrix} R - CH(CN) \\ R - CH \\ R - CH \end{matrix}\!\!>\!\!NH$$

Wenn diess der Fall, so konnte man erwarten, dass solche Diimidodinitrile sich durch Aufnahme von Wasserbestandtheilen in 2 Mol. Gew. einer Amidosäure und 1 Mol. Gew. Aldehyd umsetzen würden:

$$
\text{II.}\quad
\begin{array}{llcll}
 & \text{CN} \quad + (H_2O)_2 & & \text{CO} \,.\, \text{O} & + NH_3 \\
 & \;| & & \;| \qquad | & \\
 & R - \text{CH} & & R - \text{CH} - NH_2 & \\
 & \quad > NH & & & \\
 & R - \text{CH} \quad + H_2O & = & R - \text{CH} \,.\, \text{O} & \\
 & \quad > NH & & & \\
 & R - \text{CH} & & R - \text{CH} - NH_2 & \\
 & \;| & & \;| \qquad | & \\
 & \text{CN} \quad + (H_2O)_2 & & \text{CO} \,.\, \text{O} &
\end{array}
$$

Ich habe Herrn Dr. Schäuffelen veranlasst, mit dem Anishydramid die entsprechenden Versuche anzustellen. Es zeigte sich, dass die Blausäure in der That nach Gleichung I mit dem Anishydramid zu einem Diimidodinitril zusammentritt, welches in gut ausgebildeten farblosen Krystallen von dem Schmelzpunkt 85° erhalten werden kann. Beim Behandeln desselben mit Salzsäure scheint zunächst eine Diimidosäure zu entstehen, die sich aber bis jetzt nicht festhalten liess, da sie sich leicht weiter zersetzt in Amidosäure und Anisaldehyd, wie es in Gleichung II angenommen ist.

Die dabei entstehende neutral reagirende Amidosäure ist nach der Analyse zwar gleich zusammengesetzt mit dem Tyrosin $C_9 H_{11} NO_3$, zeigt aber andere Eigenschaften.

Bei etwa 153° schmelzen die von den Tyrosinkrystallen sehr verschiedenen Prismen der neuen Amidosäure zu harzartigen Tröpfchen, welche sich bei stärkerem Erhitzen bräunen und zunächst einen aromatischen, an Anisaldehyd erinnernden Geruch entwickeln. Erst bei weiterem Erhitzen findet unter Ausstossung alkalisch reagirender, nach verbranntem Horn riechender Dämpfe Verkohlung statt. Mit

salpetersaurer Quecksilberoxydlösung bei Gegenwart von etwas salpetriger Säure gekocht, treten ganz andere Erscheinungen auf, als sie das Tyrosin zeigt, es entsteht weder ein rother Niederschlag, noch zeigt die Flüssigkeit eine rothe Färbung.

Mit Salzsäure bildet die Amidosäure eine krystallisirte sauer reagirende Verbindung von der Zusammensetzung $C_9 H_{12} Cl NO_3$.

Ich bemerke zum Schluss, dass die Untersuchungen von Laurent, von Laurent und Gerhardt, von Reinecke und Beilstein u. A. über die Einwirkung von Blausäure und Salzsäure oder auch alkoholischer Blausäure ohne Salzsäure auf Hydrobenzamid zu Resultaten geführt haben, welche ich im Hinblick auf die Ergebnisse der von Schäuffelen mit Anishydramid angestellten Versuche nicht zu deuten vermag, ich lasse desshalb dieselben Versuche auch mit Benzhydramid und anderen Hydramiden ausführen.

---

2) „Ueber polymerisirten Zimmtsäureäthylester."

Schon vor 10 Jahren hatte ich beobachtet, dass Zimmtsäureäthylester nach längerem Aufbewahren in eine prachtvoll grün und roth opalisirende Gallerte verwandelt wird. Ich habe seitdem öfter Zimmtsäureäthylester darstellen lassen und gefunden, dass alle Präparate früher oder später gelatinirten. Auch der von Dr. v. Miller aus flüssigem Storax gewonnene Zimmtsäureäthylester zeigte diese Eigenschaft. Doch ist bis jetzt keines von den Präparaten, selbst nach 10jährigem Aufbewahren, vollkommen fest geworden, während Styrol von demselben Alter zu einer vollkommen festen homogenen Masse gestanden ist, die sich wie Wachs schneiden lässt.

Als ich versuchte, die Polymerisation frisch dargestellten Esters so wie es bei Styrol ganz leicht möglich ist, durch Erhitzen auf hohe Temperaturen rasch hervorzurufen, erhielt ich nur gelb bis braun gefärbte dickflüssige aber homogene Producte.

Wenn man die beim Aufbewahren gebildete Gallerte auf ein Saugfilter bringt, so erhält man als Filtrat unveränderten Zimmtsäureäthylester und auf dem Filter bleibt eine der Kieselgallerte ähnliche Masse, deren Theilchen sich unter dem Mikroskop als vollkommen amorph erweisen. Nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen erhält man ein kreideartiges weisses Pulver, das ungemein elektrisch ist und von Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff nicht einmal spurenweise gelöst wird. Es vertheilt sich in diesen Flüssigkeiten, ohne sein Aussehen zu verändern. Von Chloroform wird es in eine durchscheinende Gallerte verwandelt, die aber nicht im Geringsten opalisirt. Bringt man dagegen das trockene Pulver wieder in Zimmtsäureäthylester, so entsteht wieder eine intensiv opalisirende Gallerte.

In der Hoffnung, polymerisirte Zimmtsäure aus dem polymerisirten Ester darstellen zu können, habe ich denselben mit weingeistigem Kali zu verseifen gesucht, aber nach 8tägigem Kochen war die Masse vollständig unangegriffen geblieben. Auch mehrtägiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° bis 140° hatte keine andere Wirkung, als dass das Pulver zusammenbackte.

Bei der trockenen Destillation tritt kein Schmelzen ein, das weisse Pulver bräunt sich und stösst bei stärkerem Erhitzen dicke Dämpfe aus, die sich zu einer braungefärbten sauer reagirenden Flüssigkeit verdichten. Nach einiger Zeit setzten sich aus dieser letzteren Krystalle ab, die sich als Zimmtsäure erwiesen. Die Mutterlauge besteht aus Zimmt-

säureester und wie es scheint Styrol und Polymeren desselben. Die Quantität dieser Kohlenwasserstoffe ist aber so gering, dass eine genauere Untersuchung derselben bis jetzt nicht möglich war.

Hinsichtlich seiner Resistenz gegen Lösungsmittel und Reagentien zeigt dieser Polyzimmtsäureester die grösste Aehnlichkeit mit Metastyrol.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1877

Band/Volume: 1877

Autor(en)/Author(s): Erlenmeyer Emil

Artikel/Article: Paramethoxyphenylglycolsäure und Paramethoxyphenylglycocoll 273-278