

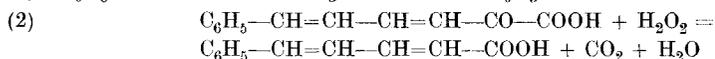
## Zur Darstellung der Cinnamal-essigsäure

von E. Friedmann und H. Mai.

(11. IX. 31.)

Cinnamal-essigsäure wurde nach dem von *Riedel*<sup>1)</sup> modifizierten Verfahren von *Doebner*<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Zimtaldehyd auf Malonsäure in Pyridin dargestellt. Diese Methode liefert nur 40-proz. Ausbeuten. Da wir für physiologische Versuche grössere Mengen reiner Cinnamal-essigsäure brauchten, haben wir zur Darstellung der Cinnamal-essigsäure eine ausgiebigere Methode ausgearbeitet.

Wir kondensierten Zimtaldehyd mit Brenztraubensäure<sup>3)</sup> durch wässerig-alkoholische Natronlauge und erhielten Cinnamal-brenztraubensäure als Natriumsalz in einer Ausbeute von 64% (1). Aus dieser stellten wir nach *Holleman*<sup>4)</sup> durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Cinnamal-essigsäure in einer Ausbeute von 90% dar (2).



Die erhaltene Säure war identisch mit der nach *Doebner* gewonnenen Cinnamal-essigsäure vom Smp. 165°.

Über die Fütterungsversuche, die wir mit der nach dem geschilderten Verfahren rein dargestellten Cinnamal-essigsäure ausgeführt haben, berichten wir in der *Biochemischen Zeitschrift*.

### *Cinnamal-brenztraubensaures Natrium.*



20 g frisch im Vakuum destillierter Zimtaldehyd ( $\frac{3}{20}$  Mol, ber. 19,8 g) werden mit 15 g frisch im Vakuum destillierter Brenztraubensäure ( $\frac{3}{20}$  Mol, ber. 13,2 g) versetzt. Das Gemisch fliesst unter Eiskühlung und dauerndem Rühren in eine Lösung von 9 g Ätznatron ( $\frac{4}{20}$  Mol, ber. 8 g) in 120 cm<sup>3</sup> 50-proz. Äthylalkohol innerhalb 45 Minuten ein. Die ersten Tropfen bilden eine feine diffuse Suspension. Nach Ablauf weniger Minuten tritt ein gelber, krystallinischer Niederschlag auf, der sich langsam vermehrt. Hierbei wird die Flüssigkeit klar. Nach beendetem Zusatz wird 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt. Die breiige, hellgelbe Reaktionsmasse wird

<sup>1)</sup> *A. Riedel*, A. **361**, 99 (1908).

<sup>2)</sup> *O. Doebner*, B. **35**, 2137 (1902).

<sup>3)</sup> *E. Erlenmeyer jun.*, B. **36**, 2527 (1903); *Marie Reimer*, Am. Soc. **53**, 3147 (1931); *E. Friedmann*, Helv. **14**, 783 (1931).

<sup>4)</sup> *A. F. Holleman*, C. **1904**, II, 194.

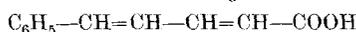
abgenutzt, scharf abgepresst, zuerst mit der Mutterlauge, darauf mit 96-proz. Alkohol ausgewaschen und in der Wärme im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute 21,6 g, entspr. 64% der Theorie.

Zur Reinigung wird das erhaltene cinnamal-brenztraubensaure Natrium wiederholt aus der 8-fachen Menge 50-proz. Alkohols umgelöst, aus dem es in Drusen von gelben Nadelchen krystallisiert.

Die Natriumbestimmung der bei 100—110° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0,2026 g Subst.	gaben	0,0629 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,1494 g Subst.	gaben	0,0460 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> Na	Ber. Na	10,26%
	Gef. „	10,04; 9,97%

*Cinnamal-essigsäure.*



10 g zweimal umkrystallisiertes cinnamal-brenztraubensaures Natrium werden in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Die Lösung wird in Eis eingekühlt und unter dauerndem Rühren innerhalb 5—10 Minuten mit 6 cm<sup>3</sup> Perhydrol tropfenweise versetzt. Sie trübt sich sofort und scheidet unter Kohlendioxydabgabe einen weisslichen Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung weiter gerührt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist. Dies ist nach ein bis zwei Stunden der Fall. Darauf wird mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert, die ausgefällte, rein weisse Säure abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid in der Wärme getrocknet. Ausbeute 7 g, entspr. 90% der Theorie.

Die Reinigung der Säure erfolgt durch Umlösen aus der 7- bis 8-fachen Menge Benzol, aus dem sie in farblosen Täfelchen krystallisiert. Bereits nach einmaligem Umkrystallisieren hat sie den Schmelzpunkt von 165,5°, der bei weiterem Umkrystallisieren konstant bleibt.

Zum Vergleich wurde Cinnamal-essigsäure nach dem Verfahren von *Doebner* dargestellt. Beide Säuren erwiesen sich als identisch. Dementsprechend zeigte die Mischschmelzprobe der durch Oxydation der Cinnamal-brenztraubensäure erhaltenen Cinnamal-essigsäure mit der nach *Doebner* dargestellten Säure keine Depression des Schmelzpunktes.

Die Prüfung der Reinheit der Cinnamal-essigsäure erfolgte durch Titration ihrer wässerig-alkoholischen Lösung mit 0,1-n. Natronlauge gegen Phenolphthalein.

0,2889 g Subst.	verbrauchten	16,8 cm <sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge	statt	16,7 cm <sup>3</sup> ;
0,3004 g Subst.	verbrauchten	17,4 cm <sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge	statt	17,3 cm <sup>3</sup> .

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.