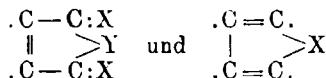


Ein Vergleich dieser Verbindung (IV) mit den unter (I) bis (III) formulierten ergibt, daß die Systeme



bei gleichzeitiger Anwesenheit der Amino-gruppe zu Fluorescenz Veranlassung geben können. Es muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ob die cyclische Gruppierung bei diesen zweifellos für den Fluoreszenzeffekt wesentlichen konjugierten Doppelbindungen uotwendig sind. Daß die ringförmige Anordnung nicht unbedingt erforderlich ist, beweisen die Beobachtungen von Stark und Steubing¹⁾ über die Fluorescenz des Acetons.

49. C. N. Rücker: Die Licht-Polymerisation der Cinnamyliden-essigsäure.

(Eingegangen am 27. Januar 1913.)

In einer interessanten Abhandlung über Lichtreaktionen einiger Cinnamyliden-Verbindungen hat vor kurzem H. Stobbe in diesen Berichten²⁾ mitgeteilt, daß er vergebens versucht habe, die Cinnamyliden-essigsäure durch das Licht in die dimere Verbindung überzuführen, und daß er beabsichtige, seine Versuche fortzusetzen wegen der theoretischen Bedeutung einer solchen Polymerisation.

Dadurch werde ich zu der Mitteilung veranlaßt, daß ich schon vor ein paar Jahren die gesuchte Verbindung dargestellt habe, die Veröffentlichung darüber jedoch hinausgeschoben habe, weil die Untersuchungen über die Konstitution der genannten Säure noch nicht ganz beendigt sind. Nach dem Lesen der Publikation von Hrn. Stobbe glaubte ich aber, meine bis jetzt erzielten Resultate nicht mehr zurückhalten zu dürfen.

Darstellung der dimeren Cinnamyliden-essigsäure.

Bei der Belichtung der Cinnamyliden-essigsäure wurde in derselben Weise verfahren, wie ich es früher für die Polymerisation der Zimtsäure beschrieben habe³⁾.

Die Belichtung wurde nur soweit getrieben, daß die entstandene Mischung beim Kochen in Aceton ein durchschnittliches Molekular-Gewicht von ca. 260

¹⁾ Physikal. Ztschr. 9, 661; vergl. Gelbke, ebenda 13, 584.

²⁾ B. 45, 3400 [1912].

³⁾ B. 35, 2908 [1902].

zeigte, während das Ausgangsprodukt, die Cinnamyliden-essigsäure, 165 ergab, was in den (l. c.) beschriebenen Belichtungsrahmen in ungefähr 20 Tagen mit Sonnenschein erzielt wurde. 34 g derartig belichteter Säure wurden mit 1400 ccm Benzol bei 40° ausgeschüttelt, wobei 8 g Säure als ein amorphes, fast weißes, leicht schmelzendes Pulver ungelöst zurückblieben, welches beim Kochen in Aceton ein Molekular-Gewicht von 522 zeigte und aus hochmolekularen Oxydationsprodukten bestand. Die zurückbleibende Benzollösung wurde der Verdunstung in großen Bechergläsern bei gewöhnlicher Temperatur überlassen, wobei das Ganze schließlich zu einer Mischung von Krystallen und einer amorphen, braunen, harzhölzlichen Masse eintrocknete. Durch Übergießen der Masse mit kaltem Benzol wurde nach 1-tägigem Stehen die amorphe Masse, 16 g (durchschnittliches Molukular-Gewicht 467), entfernt, während ein Krystall-Gemisch zurückblieb. Durch Auskochen des letzteren mit Benzol wurden 8 g unveränderte Cinnamyliden-essigsäure entfernt, während 2 g als feines, weißes, krystallinisches Pulver zurückblieben, welches durch Auflösen in Methylal, Versetzen mit dem doppelten Volumen Benzol und Entfernung des Methylals durch Abdestillieren weiter gereinigt wurde. Es krystallisierte dann eine Säure in mikroskopischen, spitzen Nadeln aus, die bei 219° schmolz und sich als polymerisierte Cinnamyliden-essigsäure mit dem doppelten Molekular-Gewicht erwies.

0.1790 g Säure (bei 100° getr.): 0.4913 g CO₂, 0.0958 g H₂O. -- 0.1029 g Säure (in 5.368 g Aceton): 0.100° Siedepunkterhöhung.

C₂₂H₂₀O₄. Ber. C 75.83, H 5.79, Mol.-Gew. 348.
Gef. » 74.86, » 5.99, » 320.

0.1452 g Silbersalz: 0.0561 g Ag.

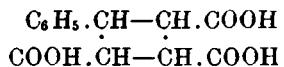
C₂₂H₁₈O₄Ag₂. Ber. Ag 38.40. Gef. Ag 38.64.

Die neue Säure zeichnet sich durch ihre durchweg geringe Löslichkeit aus; sie ist nämlich unlöslich in Ligroin, kaum löslich in Benzol und sehr schwer löslich selbst in Aceton und Methylal.

Gegenüber Kaliumpermanganat verhält sie sich wie eine ungesättigte Säure.

Konstitution. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Benzoësäure, Oxalsäure und eine neue Säure, die nach der Zusammensetzung ihres Methylesters sehr wahrscheinlich die Formel C₁₃H₁₂O₆ hat. Da diese Säure nach der Zusammensetzung ihres Silbersalzes dreibasisch ist, muß sie 3 Carboxylgruppen enthalten. Da sie ferner bei energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung Benzoësäure gibt, muß sie eine Gruppe C₆H₅C enthalten. Zieht man nun die Atomanzahl der Carboxyl- und Phenylgruppen von der gesamten Molekularformel der Säure ab, so bleibt C₄H₄ übrig. Da sich ferner die Säure gegen Kaliumpermanganat als gesättigt verhält, müssen diese vier Khlensstoff- und Wasser-

stoffatome offenbar einen Ring bilden. Man kommt demnach zu folgender Strukturformel:



Da sich nun bei der Oxydation der polymeren Cinnamyliden-essigsäure außer dieser Säure auch Oxalsäure und Benzoësäure bilden, so muß die Polymerisation offenbar auf die Weise verlaufen, daß die 1.2-Bindung in dem einen Molekül zusammen mit der 3.4-Bindung in dem anderen Molekül einen Tetramethylen-Ring gebildet hat:

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH} & & \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}-\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH} \\ \text{COOH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5 & \rightarrow & \text{COOH}.\text{CH}-\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Eine solche Verbindung würde nämlich bei der Oxydation die genannten drei Spaltungsprodukte ergeben.

Die Oxydation wurde auf folgende Weise ausgeführt:

2 g polymere Säure wurden in Sodalösung aufgelöst, bis auf 120 ccm verdünnt und unter kräftigem Rühren bei 8–10° mit 200 ccm einer 4-prozentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Mischung, welche stark nach Benzaldehyd roch, wurde durch Filtration vom Manganniederschlag befreit, mit Essigsäure angesäuert und mit 2 g Calciumacetat versetzt, wobei 0.62 g Calciumoxalat erhalten wurden. Das Filtrat wurde neutralisiert, und Bleiacetat hinzugefügt, wodurch ein reichlicher, flockiger Niederschlag entstand. Dieser wurde ausgewaschen und, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch nach Abfiltrieren des entstandenen Schwefelbleies eine stark saure Lösung erhalten wurde. Diese wurde mit ihrem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt, welcher 0.3 g (wesentlich aus Benzoësäure bestehend) auszog, und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Trockenheit verdunstet; dadurch wurden 1.0 g einer teilweise kristallinischen Masse erhalten, welche in Ligroin unlöslich war.

Zur Orientierung über die Zusammensetzung der auf diese Weise erhaltenen rohen Säure wurde das Silbersalz dargestellt, welches einen Gehalt von 53.3% Silber hatte, während die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{Ag}_2$ 55.6% verlangt. Da sich die freie Säure schwer reinigen ließ, wurde sie nach v. Pechmanns eleganter Esterifizierungsmethode durch Zusatz einer ätherischen Lösung von Diazomethan quantitativ in ihren Methylester übergeführt.

Der erhaltene Methylester wurde zweimal bei 0.4 mm Druck destilliert und als eine zähe Masse erhalten, die allmählich zu Krystallen erstarnte.

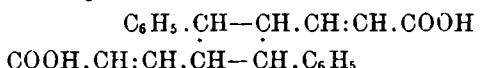
0.0796 g Sbst.: 0.1805 g CO_2 , 0.0451 g H_2O .
 $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_6$. Ber. C 62.71, H 5.93.
 Gef. » 61.84, » 6.34.

Leider ging durch einen Unfall der Rest des Esters verloren, so daß die freie Säure nicht isoliert und untersucht werden konnte. Es würde von großem Interesse gewesen sein, festzustellen, ob diese Säure mit derjenigen (Schmp. 184°), welche durch Oxydation des Diphenyl-butadiens entsteht¹⁾, identisch sei.

Erst wenn wieder eine neue hinreichende Menge der schwer zugänglichen, polymeren Cinnamyliden-essigsäure gesammelt ist, kann eine derartige Untersuchung stattfinden.

Die eben erwähnte dimere Säure (Schmp. 219°) ist von der isomeren Säure (Schmp. 204°) ganz verschieden, die durch Kohlensäureabspaltung aus der belichteten Cinnamyliden-malonsäure entsteht²⁾. Was die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln angeht, ist besonders die Schwerlöslichkeit der Säure vom Schmp. 219° in Aceton bemerkenswert.

Die Bildungsweise der Säure vom Schmp. 204° würde der folgenden Konstitution entsprechen:



Sie gibt jedoch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine α -Truxillsäure, dagegen reichliche Mengen Benzoësäure und Oxalsäure. Außer diesen beiden lässt sich in sehr kleiner Menge eine bei 134° schmelzende, gesättigte Säure isolieren.

Es ist daher wahrscheinlich, daß zugleich mit der Kohlensäureabgabe irgend eine Umlagerung des übrigen Atomkomplexes erfolgt; die Angabe von Stobbe (l. c.), daß die Säure sich nicht zu Cinnamyliden-essigsäure depolymerisieren lässt, spricht auch für eine solche Annahme.

Die *allo*-Cinnamyliden-essigsäure lässt sich in ähnlicher Weise durch Belichtung polymerisieren wie die stabile Säure, und zwar mit größerer Geschwindigkeit. Die Untersuchung der entstandenen Produkte ist noch nicht abgeschlossen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Darmstadt, Januar 1913.

¹⁾ B. 37, 2275 [1904].

²⁾ B. 35, 2414 [1902].