

scharf bei — 9°¹⁾). Die bromhaltige Verunreinigung war in dem gelbbraunen, stark fluoreszierenden Destillationsrückstand enthalten, der nur insofern untersucht wurde, als ich mich überzeugte, daß er nur ca. 1/4 der für Dihydronaphthalin berechneten Brommenge entfärbte. Willstätter und King erwähnen nichts von einem derartigen Nebenprodukt; der von ihnen beschriebene Versuch weicht darin etwas von den vorstehenden Angaben ab, daß sie das Bromid in kleinen Portionen dem Reduktionsgemisch allmählich zufügten, wodurch sehr wohl die Abweichung verursacht sein könnte.

Bromierung: 1.48 g verbrauchten unter Eiskühlung 60 ccm einer Brom-Chloroformlösung (3.07 g in 100 ccm), ber.: 59.2 ccm. Das Ende der Titration war vollkommen scharf. Das Bromid hinterblieb nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum schneeweiss. 2.88 g nach dem Anreiben mit gekühltem Petroläther. Schmp.: 68—69°. Mischprobe mit A¹-Bromid: 68.5—70°. Mischprobe mit A²-Bromid: bereits bei 40° geschmolzen.

127. Liebermann und M. Kardos: Über Polyzimtsäureester. (Fortsetzung.)

(Eingegangen am 22. März 1913.)

In der letzten Mitteilung über die Polyzimtsäureester haben Liebermann und Zsuffa²⁾ auch kurz einen Polyzimtsäure-allylester beschrieben, welcher durch Polymerisation des Zimtsäure-allylestes am Licht entsteht. Im Anschluß an diese Mitteilung hatte Hr. Prof. M. M. Richter die Freundlichkeit, den einen von uns darauf aufmerksam zu machen, daß aus dem Englerschen Laboratorium in Karlsruhe im Jahre 1906 eine auf Veranlassung von A. Kronstein ausgeführte Dissertation von Dr. Seeligmann³⁾ hervorgegangen sei, welche unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation« sich mit der Polymerisation des Zimtsäure-allylestes in der Hitze befaßt. Diese sehr interessante Arbeit mußten Liebermann und Zsuffa übersehen, weil sie niemals, auch bis heute nicht, in die laufende Literatur oder in das Chemische Zentralblatt übergegangen ist.

¹⁾ Wir haben diesen, gegenüber der früheren Angabe von Straus und Lemmel etwas tieferen Schmelzpunkt inzwischen auch bei den mit Natriumäthylat direkt dargestellten Präparaten beobachtet.

²⁾ Frühere Abhandlungen: C. Liebermann, B. 22, 2252 [1889] und C. Liebermann und H. Zsuffa, B. 44, 841 [1911].

³⁾ Karlsruhe, Buchdruckerei E. Stieß, 1906.

Seeligmann hat in dieser Arbeit gezeigt, daß Zimtsäure-allylester bei 210° sich sehr leicht polymerisiert, indem er zuerst dickflüssig wird und dann, je nach der Dauer des Erhitzen, zwei hochschmelzende Verbindungen, eine als »Zwischenprodukt« und eine als »Endprodukt« bezeichnete gibt, welche beide noch die Zusammensetzung des Zimtsäure-allylestes besitzen. Seeligmann hatte dann noch festgestellt, daß der Zimtsäure-propylester mit gesättigtem Radikal sich unter denselben Bedingungen nicht polymerisiert, und wir haben dieselbe Unfähigkeit auch für den Zimtsäure-äthyl- und den -isooamylester konstatiert. Weitere chemische Untersuchungen hat Seeligmann mit seinen polymeren Zimtsäure-allylestern nicht angestellt, sondern sich für seine Zwecke mit einer näheren Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, der Refraktion, des spezifischen Gewichts und der Viscosität begnügt. Unsere Versuche in letzterer Richtung auszudehnen, lag für uns kein Anlaß und keine Berechtigung vor. Seeligmanns chemische Angaben fanden wir fast durchgehends bestätigt. Für uns ergab sich jetzt als erste Frage, ob unser durch Sonnenlicht polymerisierter Polyzimtsäure-allylester mit einer der beiden Verbindungen von Seeligmann identisch ist. Da aber unser an sich recht beschränktes Material an ersterer Verbindung aufgebraucht war, mußten wir die Identifizierungsversuche aufschieben, bis wir wieder in den Besitz einiger Mengen des Lichtpolymeren gekommen waren, was bei der äußerst geringen Polymerisationsgeschwindigkeit des Zimtsäure-allylestes am Sonnenlicht, wenigstens unserer Breiten, über ein Jahr in Anspruch nahm. Durch die Löslichkeitsverhältnisse, namentlich aber durch die Verseifung mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali, wobei die durch Hitze-Polymerisation gewonnenen Polyzimtsäure-allylester sich als leicht verseifbar, der durch Licht erhaltenen aber, wie übrigens alle Polyzimtsäure-alkylester mit gesättigtem Alkyl, als so gut wie unverseifbar erwiesen, haben wir dann die Nicht-Identität der Licht- mit den Hitze-Polymeren-Allylester festgestellt.

Durch die leichtere Gewinnung größerer Mengen von Polyzimtsäure-allylestern nach Seeligmanns Methode schien uns die begründete Hoffnung gegeben, diese Verbindungsklasse nun näher erforschen zu können.

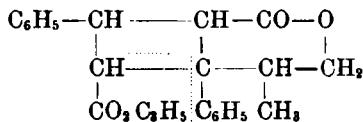
Beim Nacharbeiten der Seeligmannschen Versuche haben wir zunächst die Fällung und die Trennung der beiden polymeren Ester, des »Zwischenproduktes«, das im Folgenden als »Polyzimtsäure-allylester A« und des »Endproduktes«, das als »Polyzimtsäure-allylester B« bezeichnet werden soll, etwas verbessern können, und haben ihre Zusammensetzung bestätigt. Die Löslichkeit des Esters A in Benzol und Chloroform ließ sogar hoffen, seine Molekulargröße zu ermitteln.

Doch führten die kryoskopischen und ebullioskopischen Methoden hier nicht zum Ziel, indem sich keine oder so geringe Temperaturdifferenzen ergaben, daß den daraus berechneten Molekulargrößen jede Bedeutung abgesprochen werden muß. Dies hängt vielleicht mit einer Art *kolloidalem* Zustand dieser amorphen Substanzen zusammen, infolgedessen die Lösungen auch bisweilen unfiltrierbar werden und beim Eindunsten die Substanz als sprödes, kolophoniumartiges Harz hinterlassen. Als wir die leichte Verseifbarkeit der in der Hitze polymerisierten Polyzimtsäure-allylester feststellten, glaubten wir auch, die Konstitution der zugehörigen Säuren leicht aufzuklären zu können. Wir fanden, daß diese Säuren der aus der Licht-Polymerisation der Zimtsäure-äthylester von dem einen von uns und Zuffa erhaltenen Polyzimtsäure sowohl im äußeren Verhalten, als in der Zusammensetzung sehr nahe glichen. Eine solche Ähnlichkeit war keineswegs a priori vorauszusehen, da bei Anwesenheit des Allyls statt des Äthyls die Polymerisation nicht mehr allein durch den ungesättigten Zimtsäure-Rest, sondern auch durch den Allyl-Rest oder durch beide ungesättigte Reste zugleich in sehr verschiedener Kombination herbeigeführt sein kann. In der Tat sind auch, trotz der vorhandenen Ähnlichkeit, die neueren Säuren von der früheren verschieden. Wir glauben auch bestimmt nachweisen zu können, daß bei der Hitze-Polymerisation Zimtsäure und Allyl gleicherweise an der Kondensation beteiligt sind. Es läßt sich nämlich nachweisen, daß bei der Polymerisation zum mindesten ein Teil des Allyls verschwindet. Diesen Nachweis konnten wir nach folgenden zwei Richtungen führen. Erstens addiert Zimtsäure-allylester in Schwefelkohlenstoff und noch leichter in Chloroform äußerst schnell 1 Mol. Brom, und langsamer, aber auch innerhalb 1 Stunde ein zweites Molekül Brom. Das erste Molekül Brom geht an die Allylgruppe, da sich das Dibromid noch fast glatt zu Zimtsäure verseifen läßt, während das zweite Molekül an die Zimtsäure tritt. Ganz anders verhielt sich der Polyzimtsäure-allylester A, welcher allein untersucht werden konnte, da für B ein geeignetes Lösungsmittel fehlt. Der in Chloroform gelöste Ester A entfärbt Brom überhaupt nur sehr langsam; nach 20 Stunden war $\frac{1}{2}$ Mol. (auf die monomolekulare Formel $C_9H_7(C_3H_5)O_2$) zugesetztes Brom noch nicht entfärbt. Nach drei Tagen hatte der Ester A bei Zusatz sowohl eines wie zweier Moleküle Brom, auf die obige Formel, nur soviel Brom aufgenommen, wie einem Molekül Brom auf die verdoppelte obige Formel entsprach. Ein Auftreten von Bromwasserstoffsäure war kaum bemerkbar, so daß hier wohl ein Additionsprodukt $(C_9H_7(C_3H_5)O_2)_2 + Br_2$ vorliegt. Verseifen mit wäßrigem Alkali führte zu einer bromfreien Säure, welche dem Verseifungsprodukt

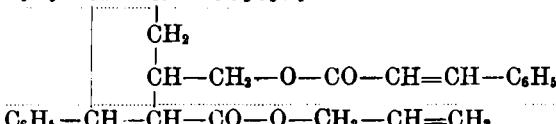
des ungebromten Polyallylestes A sehr ähnlich war. Hiernach dürfte das verdoppelte Molekül ($C_6H_5(C_4H_9)O_2$) nur noch eine Allylgruppe enthalten.

Zweitens gibt monomolekularer Zimtsäure-allylester, wenn man ihn am gut wirkenden aufsteigenden Kühler mit wäßrigem oder alkoholischem Kali verseift und dann die Mischung am absteigenden Kühler destilliert, im Destillat eine Menge Allylalkohol, welche sich durch titrierte Bromlösung bestimmen lässt und beim Versuch mit wäßrigem Kali 83 %, mit alkoholischem Kali sogar 99 % der berechneten Menge Allyl entsprach. Beim analogen Versuch mit Polyzimtsäure-allylester A und B wurden nur ca. 10—12 % der berechneten Menge Allyl nachgewiesen. Jedenfalls ist hier also ein Teil des Allyls zur Polymerisation verbraucht worden.

Danach könnte man sich etwa folgende Vorstellung von der Konstitution der Polyzimtsäure-allylester machen:



oder $C_6H_5—CH—CH—CO, C_6H_5$



Hieraus würden sich auch die Formeln für die zugrunde liegenden Säuren ergeben. Diese wären danach gar nicht Vielfältige der Zimtsäure, und die Bezeichnung als Polyzimtsäuren würde unstatthaft sein. Im Grunde genommen würde letzteres auch für die Polyzimtsäure-allylester gelten. Indes mag für diese bis zur endgültigen Feststellung der Konstitution dieser Name noch beibehalten werden, da sie ja doch noch die Rohformel der Grundsubstanz besitzen.

Anders liegt die Sache bei den Säuren. Mit der Zimtsäure und deren Polymeren, wie sie in den Truxillsäuren vorliegen, haben die aus der Verseifung der Polyzimtsäureester hervorgehenden Säuren schon äußerlich wenig Ähnlichkeit. Sie sind relativ leicht lösliche, amorphe, weiße Substanzen von unscharfem Schmelzpunkt, während die Truxillsäuren meist schwer löslich sind, krystallisieren und scharfe Schmelzpunkte haben. Vor allen Dingen haben aber unsere Säuren aus den Polyzimtsäure-allylestern einen höheren Kohlenstoff- und desgleichen Wasserstoffgehalt als die Zimtsäuren. Zur Feststellung dieser Tatsache wurde eine sehr große Zahl Analysen dieser Säuren nach

den verschiedensten Reinigungsversuchen gemacht. Aber obwohl die Zahlen nur etwa 1.6 % im Kohlenstoff und 1.3 % im Wasserstoff mehr betragen, als für Zimtsäure berechnet, blieben sie doch immer konstant, und müssen als maßgebend für die Zusammensetzung der Säuren angesehen werden. Die Säuren werden wir daher bis auf weiteres als »Säuren aus Polyzimtsäureester A« (bezw. B) bezeichnen. Ob diese beiden Säuren unter sich identisch oder, wie wahrscheinlicher, nur einander sehr ähnlich sind, haben wir bisher noch nicht sicher entscheiden können.

Auch die durch Luft polymerisierten Zimtsäureester haben wir noch etwas weiter bearbeitet, und von dem Zimtsäure-benzyl- und dem bisher nicht bekannten Zimtsäure-octylester solche erhalten. Es lag uns daran, die Polyester mit hochatomigem Alkyl zu gewinnen, um an ihnen zu bestätigen, daß sie noch stets dieselbe prozentuale Zusammensetzung wie ihr Ausgangsmaterial besitzen, und damit festzustellen, daß bei der Polymerisierung nicht etwa eine teilweise Abspaltung von Alkyl stattfindet, was, so lange es sich nur um Methyl oder Äthyl handelt, bei einem eventuell etwas höheren Polymerisationsexponenten für die Analysenzahlen nicht mehr sonderlich ins Gewicht zu fallen brauchte. Wir haben aber bei sämtlichen Polymeren die verlangte gleiche Zusammensetzung mit den monomolekularen Formen festgestellt.

Den Polyzimtsäure-methylester fanden wir auch in Chloroform löslich, aber auch hier gab die Molekularbestimmung in diesem Lösungsmittel so hohe Molekularwerte (1261 und 1517), daß wir ihnen keine Bedeutung beilegen.

Experimenteller Teil.

Polyzimtsäure-allylester A und B.

Der erforderliche Zimtsäure-allylester wurde von C. A. F. Kahlbaum bezogen; er siedete den Angaben von Seeligmann entsprechend bei 150—152° bei 15 mm Druck. Zum Erhitzen im Bade von siedendem Nitrobenzol schmilzt man ihn zu 10—20 g in Einschmelzröhren ein. Dieser Luftabschluß beim Erhitzen ist nötig, da der Ester bei dieser Temperatur etwas luftempfindlich ist, und sich an der Berührungsstelle mit Luft bräunt. Seeligmann hat schon beschrieben, wie sich die Flüssigkeit immer mehr und mehr verdickt und schließlich glasig wird. Da die Viscositäts- und ähnliche Verhältnisse, als in das Arbeitsgebiet von Kronstein und Seeligmann fallend, für uns außer Betracht blieben, so kam es für uns nur darauf an, die von Seeligmann nicht angegebene erforderliche Zeitdauer auszuprobieren, bei der die beiden von Seeligmann beschriebenen

charakteristischen festen Polymeren das »Zwischenprodukt« und das »Endprodukt« hier als »Polyzimtsäure-allylester A und B« bezeichnet, sich vorteilhaft darstellen lassen. Wir fanden, daß für die Gewinnung des Esters A ein 6-stündig, und für die des Esters B ein 15-stündig Erhitzen auf 210° sich empfehlen. Nach 6 Stunden ist der Rohrinhalt noch fließend und in Benzol löslich nach 15 Stunden, bei frischem Zimtsäure-allylester¹⁾, bildet er eine in Benzol unlösliche glasige durchsichtige Masse. Das »Zwischenprodukt« gewinnt Seeligmann aus der kürzer erhitzen Masse durch Lösen in möglichst wenig Benzol und Eintragen in die 80-fache Menge Alkohol, wobei er zuerst eine klebrige Masse erhält, die er durch nochmalige Wiederholung des gleichen Verfahrens reinigt. Diese Reinigung konnten wir sehr verbessern, indem wir die Lösung in wenig Benzol mit ihrem etwa 4-fachen Volumen alkohol- und wasserfreiem Äther fällten. Der Polyzimtsäure-allylester A fällt so alsbald in schneeweissen schweren Flocken aus, die sich mit Äther sehr gut auswaschen lassen und nachdem sie noch über Nacht unter Äther gestanden haben, rein sind. Man erhält so 25—30% Polyester A und den Rest als durch Abdestillieren des Äthers und Benzols leicht wieder gewinnbares Ausgangsprodukt, das man von neuem benutzen kann.

Nach dem 15-stündigen Erhitzen ist der Rohrinhalt meist noch genügend weich und zusammenhängend, um ihn mit einem dicken Glasstäbe herauszu ziehen; anderenfalls muß man das Rohr zerschlagen, was man der schweren Vermeidbarkeit von Glassplittern in dem später unlöslichen Teil der Masse wegen nicht gern tut. Der Rohrinhalt ist keineswegs einheitlicher Polyester B, er enthält stets noch Polyester A und monomolekularen Zimtsäure-allylester. Beide werden ihm durch andauernde Extraktion am Soxhlet mit Benzol entzogen. Durch Anreiben mit Äther erhält man ihn als weißes Pulver. Die Ausbeuten an den 3 Verbindungen waren hierbei schwankend, als Durchschnitt können etwa 60% Polyester B, 15% Polyester A und 25% unveränderter monomolekularer Ester gelten. Obwohl schon Seeligmann die Zusammensetzung beider Ester festgestellt und mit dem Ausgangsmaterial gleich gefunden hat, haben wir die Analysen wiederholt, die des Esters B namentlich aus dem Grunde, weil es nach dem Wortlaut der Dissertation nicht sicher schien, ob Seeligmann nicht den

¹⁾ Bei einem 3 Wochen im Sonnenlicht gestandenen, aber scheinbar noch nicht veränderten Zimtsäure-allylester, sowie bei solchem, der bei vorausgehenden Erhitzungen als unverändert zurückgewonnen war, erhalten wir einige Male auch bei 15-stündigem und längerem Erhitzen einen noch in Benzol löslichen flüssigen Rohrinhalt.

noch rohen Ester analysiert habe. Wir können indes an den reinen Substanzen die Angaben von Seeligmann nur bestätigen.

0.1795 g Ester A: 0.5019 g CO₂, 0.1067 g H₂O. — 0.1728 g Ester B: 0.4836 g CO₂, 0.1031 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.52, H 6.40.

Gef. A > 76.26, > 6.66.

> B > 76.32, > 6.69.

Ester A ist in Benzol und noch besser in Chloroform schon in der Kälte leicht löslich. Die Chloroformlösung filtriert selbst durch gehärtete Filter sehr gut. Kochender Eisessig löst stark, Schwefelkohlenstoff, Methyl- und Äthylalkohol wenig, Äther fast nicht. Alle Lösungen ergeben beim Verdunsten nur sprödes Harz. Bei 190—200° sintert die Substanz, auch bei höherem Erhitzen ist ein scharfer Schmelz- oder Zersetzungspunkt nicht erkennbar.

Molekularbestimmungen wurden mehrmals in Chloroform nach Landsberger und nach Rüber und in Phenol nach Eykman aber ohne Erfolg ausgeführt:

0.5945 g Sbst.: 33.66 g CHCl₃ gaben keine Siedepunkterhöhung.

0.5108 > > : 24.95 > > > >

0.5170 > > : 26.05 > > > >

0.2720 > > : 6.3448 g Phenol gaben 0.04° Schmelzpunktsdepression.

Der Ester B ist in Benzol unlöslich, in Chloroform und in Eisessig fast unlöslich. Er zersetzt und bräunt sich ohne zu schmelzen gegen 300°.

Bei der trocknen Destillation verhalten sich die beiden Ester A und B ähnlich. Die Destillation geht unter sichtlicher teilweiser Zersetzung vor sich, die auch durch Destillieren im Vakuum nicht verhindert wird und bei Ester B, der die höhere Temperatur erfordert, stärker ist. Es geht ein gelbliches Öl über, das bei der Destillation von B mit Krystallen untermischt ist, die sich als Zimtsäure erwiesen, aber nur etwa 3% des gesamten Destillats ausmachten. Die Destillate lösten sich glatt in Äther auf, Polyester A und B waren also in ihnen nicht mehr vorhanden. Gegen kaltes Alkali waren sie indifferent. Zimtsäure-allylester konnten sie ihrem Siedepunkt nach nur wenig enthalten. Bei der Verseifung durch alkoholisches Kali am gut wirkenden Kübler, behufs späterer Bestimmung etwa abgespaltenen Allylalkohols, gingen sie in Lösung. Nach dreistündigem Kochen wurde abdestilliert, aber im Destillat nur etwa 2—3% des angewandten Polyzimtsäureesters an Allylalkohol gefunden. Die beim Verseifen erhaltene Säure war keine Zimtsäure, hatte aber viel zu ungünstige Eigenschaften, um bei dem beschränkten Material ihre weitere Untersuchung zu ermöglichen. Dies Verhalten der Polyzimtsäure-allylester A und B steht im schroffen Gegensatz zu dem von Liebermann

und Zsuffa (l. c. S. 846) am Polyzimtsäure-äthylester beobachteten, der bei der trocknen Destillation eine fast glatte Entpolymerisierung zum Zimtsäure-äthylester erfährt. Seeligmanns Angabe über das Verhalten seines Endprodukts beim Schmelzen, wobei Zimtsäure-allylester abdestillieren soll (Diss. S. 23) stimmt mit obigen Beobachtungen nicht überein, dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß sein Endprodukt noch nicht genügend von beigemengtem monomolekularem Ester, der ihm sehr fest anhaftet, befreit war.

Verseifung der Ester A und B. Während der am Licht polymerisierte Zimtsäure-allylester sich analog dem Polyzimtsäure-äthylester bei mehrstündigem Kochen mit 25-proz. alkoholischem Kali nicht im geringsten verseift, verseifen sich die Ester A und B bei mehrstündigem Kochen mit 40-proz. wäßrigem oder 25-proz. alkoholischem Kali recht glatt. Von den entstandenen Säuren wird weiter unten die Rede sein. Obwohl während des Verseifens (mit alkoholischem Kali) jedes Entweichen von Allylalkohol vermieden war, fanden sich nach dieser Reaktion im Destillat nur 10—12% der Alkoholmenge, welche zu erwarten gewesen wäre, wenn der Allylester einer polymeren Zimtsäure ($C_9H_8O_2$)_n vorgelegen hätte. Der Versuch war mit Bromwasser ausgeführt worden, nachdem ein Vierversuch an verseiftem Zimtsäure-allylester (s. Einleitung S. 1057) die Anwendbarkeit der Bestimmungsmethode ergeben hatte. Hieraus muß man schließen, daß bei dem Polymerisationsvorgang ein Teil des Allyls mit seiner Doppelbindung an der Polymerisation beteiligt ist.

Verhalten des Zimtsäure-allylesters und des Polyesters A gegen Brom. In Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöster Zimtsäure-allylester entfärbt 1 Mol. Brom fast augenblicklich. Beim Verjagen des Lösungsmittels erhält man ein dickflüssiges Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Daß ihm die Formel eines Zimtsäure-dibrompropylesters, $C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6H_3Br_2$, zukommt, d. h. das Brom an das Allyl tritt, ging aber daraus hervor, daß man bei der Verseifung in reichlicher Menge bromfreie Zimtsäure erhält, während zugleich der Geruch nach Propargyläther auftritt. Das zweite Mol. Brom wird namentlich in Schwefelkohlenstoff viel langsamer nach einigen Stunden gleichfalls ohne Bromwasserstoff-Entwicklung aufgenommen. Der erhaltene Phenyl- α,β -dibrom-propionsäure-dibrompropylester, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2.CH_2.CHBr.CH_2.Br$, bildet in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht lösliche, weiße Nadelchen, welche, aus Alkohol umkristallisiert, bei 69—71° schmelzen.

0.1709 g Sbst.: 0.1816 g CO₂, 0.0427 g H₂O. — 0.1734 g Sbst.: 0.2590 g AgBr.

$C_{12}H_{12}Br_4O_2$. Ber. C 28.86, H 2.36, Br 63.04.
Gef. > 28.93, > 2.77, > 63.55.

Während sich nun der früher beschriebene Polyzimtsäure-methylester vollständig gegensätzlich verhält und in Chloroformlösung Brom nicht entfärbt und auch nach 3 Tagen nur 2.4% Brom, vielleicht substituierend, aufgenommen hatte, verhielt sich der Polyzimtsäure-allylester A, den wir seiner Löslichkeit in Chloroform wegen dem Versuch unterwerfen konnten, folgendermaßen: Seine Lösung in Chloroform entfärbte Brom auch nicht sichtbar schnell, wohl aber $\frac{1}{2}$ Mol. Brom — auf die einfache Formel $C_9H_7(C_6H_5)O_2$ berechnet — über Nacht.

Es wurden 2 Versuche angestellt, der eine (I) mit 1 Mol., der zweite (II) mit 2 Mol. Brom auf die monomolekulare Formel, welche 48 Stunden stehen blieben. Beide Lösungen enthielten dann noch viel freies Brom. Beim Zusatz von niedrig siedendem Ligroin fiel die Substanz als gelbe, leicht zerreibliches, nach mitgerissenem Brom riechendes Harz. Es wurde feingepulvert, im Luftstrom vom anhängenden Brom großenteils befreit, in heißem Benzol gelöst, wobei unbedeutende Mengen Bromwasserstoff entwichen und von neuem mit Ligroin gefällt. So erhielt man ein schneeweißes Produkt, dessen Zusammensetzung in beiden Fällen die gleiche war, indem ergab:

I. 0.1816 g Sbst.: 0.1274 g Ag Br. — 0.1698 g Sbst.: 0.1176 g Ag Br. —
II. 0.1696 g Sbst.: 0.3318 g CO_2 , 0.0716 g H_2O . — 0.1755 g Sbst.: 0.1216 g Ag Br.

Gef. Präparat I. Br 29.85, 29.47.

> > II. > 29.46, — , C 53.35, H 4.68.

Es ist also trotz des großen Überschusses an Brom in beiden Fällen nicht mehr Brom aufgenommen worden. Die Zusammensetzung entspricht der Substitution von 1 Atom Brom auf die monomolekulare Formel oder der Addition von 1 Mol. Brom an die verdoppelte Formel des Zimtsäure-allyesters, welche erfordern:

$C_{12}H_{12}BrO_2$. Ber. C 58.93, H 4.12, Br 29.96.
 $(C_9H_7O_2)_2 + Br_2$. > > 58.73, > 4.48, > 29.84.

Die Substitution ist aber sehr unwahrscheinlich, da mehr Bromwasserstoffsäure hätte bemerkt werden müssen. Die Addition, für welche beißufig auch die Analysen etwas besser stimmen, würde zeigen, daß in dem Polyester A 2 Mol. Zimtsäure-allylester vereinigt sind, die aber zusammen nur noch eine doppelte Bindung besitzen. Dies würde zu der einen für die Polyzimtsäure-allylester S. 1058 als möglich bezeichneten Formeln sehr gut stimmen. Es ließ sich noch zeigen, daß das Brom jedenfalls im Alkylrest steht. Die Substanz, welche gegen verdünnte Alkalicarbonat-Lösung noch indifferent war, ließ sich nämlich durch Kochen mit wäßrigem Kali versetzen. Die aus der im Alkali unlöslichen Seife flockig ausgefällt

Säure wurde auf Ton getrocknet, in sehr wenig Eisessig aufgenommen, mit Äther gefällt und ausgewaschen. Sie ist bromfrei und gleicht sehr der Säure aus dem Polyzimtsäure-allylester A, mit der sie auch nahezu gleich zusammengesetzt ist. Unter Berücksichtigung von 1% Asche ergab sie:

0.1155 g Sbst.: 0.3123 g CO₂, 0.0693 g H₂O.
Gef. C 73.69, H 6.66.

Die hieraus sich ergebenden Schlüsse auf die Konstitutionsformel des Polyzimtsäure-allylestes A möchten wir aber noch nicht als definitive ansehen; namentlich erfordert die Frage, ob hier Addition oder Substitution des Broms vorliegt, noch eingehendere Versuche.

Säuren aus Polyzimtsäure-allylester A und B.

Die leichte Verseifbarkeit der Polyzimtsäure-allylester durch Alkalien gegenüber der Unverseifbarkeit der Polyzimtsäure-allylester mit gesättigtem Radikal durch dieselben Mittel haben wir schon oben erwähnt. Wir verseiften meist mit kochendem 25-prozentigem alkoholischem Kali während 6 Stunden; längeres Kochen bis zu 30 Stunden im Nickelkolben führte zu keinem anderen Resultat.

Die Säuren aus den Estern A und B gleichen einander sehr. Ihr Aussehen, weiße, amorphe Pulver und ihre Löslichkeitsverhältnisse zeigen keine durchgreifenden Unterschiede. Sie sind in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr wenig, auch in Chloroform wenig löslich, sehr leicht löslich in den Alkoholen und in Eisessig, aus dem sie durch Äther gut gefällt werden können. Krystallisiert konnten sie nicht erhalten werden. Einen scharfen Schmelzpunkt haben sie nicht, sondern sintern gegen 180—190° und zersetzen sich stärker um 210—220°. Brauchbare Salze wurden nicht aufgefunden. In Soda gelöst, reduzieren sie Permanganat nur in sehr geringem Umfange, nicht $\frac{1}{10}$ von dem eines gleichen Gewichts Zimtsäure.

Ob die beiden Säuren identisch sind, können wir bei diesen ungünstigen Eigenschaften nicht sagen, und müssen diese Frage z. Z. noch offen halten. Ihre prozentische Zusammensetzung ist fast dieselbe. Von den vielen Analysen, die nach den verschiedensten Reinigungsversuchen ausgeführt wurden, sollen hier der Platzersparnis wegen nur die Endzahlen aufgeführt werden. Die Säure des Polyester A gab:

C	73.80	74.81	74.50.
H	6.95	6.65	6.67,

die Säure des Polyesters B:

C	75.03	74.63	73.65	74.18	74.31	75.05	74.38.
H	6.97	6.80	6.28	6.67	6.68	6.65	6.98.

Diese unter sich ganz leidlich übereinstimmenden Zahlen liegen stets (nicht unbeträchtlich) über den für Zimtsäure erforderlichen Zahlen (C 72.9 und H 5.4) und zeigen, daß bei der Polymerisation Kohlenstoff- und Wasserstoff-Reste hinzugekommen sind, die nur aus dem Allyl stammen können. Bei der Titrierung der Säuren mit Phenolphthalein und auch anderen Indikatoren war der Endpunkt stets sehr schlecht erkennbar, und es wurden so verschiedene Werte erhalten, daß ihre nähere Anführung hier entfällt. Auch die Molekularbestimmungen ergaben bisher sehr wenig vertrauerweckende Resultate. Zwar wurde in Phenol nach Eykman für Säure A Mol. 443 und für Säure B Mol. 542, also Zahlen erhalten, die mit einer Formel noch wohl vereinbar waren, aber Versuche mit anderen Lösungsmitteln gaben wieder ganz andere Zahlen, z. B. für Säure B in Chloroform (beim Sieden) Mol. 2350 und für Säure A in Eisessig (kryoskopisch) Mol. 1095; auch in demselben Lösungsmittel schwankten die Zahlen ganz unzulässig, so wurde für Säure A in Phenol einmal Mol. 1186 gefunden.

Lichtpolymerer Zimtsäure-allylester. Diese Verbindung bildet sich am Licht nur äußerst spärlich. Nach 9-monatlicher Belichtung war das Ausgangspräparat eine noch völlig klare, kaum verdickte Flüssigkeit. Doch gab diese jetzt mit Äther, besser beim Eingießen in Methylalkohol einen starken, flockigen, weißen Niederschlag des Polymeren. Aus 20 g des ursprünglichen Esters wurden aber nur 0.5 g des polymeren gewonnen. In Benzol ist er heiß sehr gut und schon kalt in Chloroform löslich und daraus durch Methylalkohol fällbar. Er schmilzt noch nicht bei 300° und verseift sich mit alkalischem Kali nicht.

Lichtpolymerer Zimtsäure-benzylester, $(C_9H_7(C_7H_7)O_2)_x$.

20 g monomolekularer Ester gaben bei 18-monatlichem Stehen am Licht nur 0.4 g durch Methylalkohol ausfällbares Polymeres. In Chloroform ist es anscheinend löslich, die Lösung geht aber nicht durch Filtrierpapier hindurch. Eine versuchte Molekularbestimmung in Chloroform ergab die Zahl 5428. Er zersetzt sich gegen 270°. Alkali verseift ihn nicht,

0.1143 g Sbst.: 0.3339 g CO_2 , 0.0610 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. • 79.67, • 5.98.

Lichtpolymerer Zimtsäure-octylester, $(C_9H_7(C_8H_{17})O_2)_x$.

Nach 18-monatlichem Stehen am Licht hatte die flüssige Ausgangsstoffsubstanz opodokartige Konsistenz angenommen. Das Poly-

mere wurde durch Methylalkohol gefällt. Verhalten beim Erhitzen und gegen alkoholisches Kali wie beim Benzylester.

0.1747 g Sbst.: 0.5002 g CO₂, 0.1418 g H₂O.
C₁₇H₂₄O₂. Ber. C 78.46, H 9.23.
Gef. • 78.09, • 9.10.

Zu dem schon in der vorigen Abhandlung beschriebenen Poly-ziutsäure-methylester sei noch erwähnt, daß auch er in Chloroform löslich ist und bei der darin versuchten Molekularbestimmung die Zahlen 1296 und 1517 ergab.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

128. H. Schilling:

Zur Darstellung gechlorter Anthrachinone und Anthracene.

(Eingegangen am 7. Januar 1913.)

Zu gechlorten Anthrachinonen von bestimmter Stellung der Chloratome gelangen die Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld gemäß D. R.-P. 205195 Klasse 12o [1907], indem sie durch Einleiten von Chlorgas in die wäßrigen Lösungen der verschiedenen Anthrachinon-sulfosäuren die Sulfurylgruppen durch Chloratome ersetzen.

Um zu höher gechlorten Anthrachinonen und Anthracenen von bestimmter Stellung zu gelangen, veranlaßte mich Hr. Prof. C. Liebermann zu versuchen, die bekannten Chlor-anthrachinone von neuem nach den beiden üblichen Methoden — ohne und mit Zusatz von Mercurosulfat — zu sulfurieren, und die gechlorten Sulfosäuren neuer Chlorierung zu unterwerfen.

Als Ausgangssubstanzen kamen zur Verwendung α - und β -Monochlor-anthrachinon, sowie 1.5- und 1.8-Dichlor-anthrachinon, welche die Elberfelder Farbenfabriken Hrn. Prof. Liebermann freundlichst zur Verfügung gestellt hatten.

Obwohl, wie sich während dieser Arbeit herausstellte, bereits Ullmann¹⁾ in dieser Richtung einige Versuche angestellt hat, hielt ich mich doch zur Fortführung der Arbeit für berechtigt, da das Ullmannsche Patent wohl andere, industriell-praktische Ziele und nicht meine mehr systematischen Absichten verfolgt. Zudem macht Ullmann keine näheren Angaben über die Eigenschaften der einzelnen Produkte oder ihre Verschiedenheit.

¹⁾ D. R. P. 223642 Kl. 12o v. 27. 6. 10; C. 1910, II, 427.