

202. C. Liebermann, G. Mühle und M. Kardos:
Über Polyzimtsäureester (Forts.).

(Eingegangen am 24. August 1915.)

Eine neue reichliche Ausbeute an dem im direkten Sonnenlicht polymerisierten Zimtsäure-allylester erlaubte es, diese bisher nur spärlich beschriebene¹⁾ Verbindung etwas eingehender zu studieren. Nachdem sie durch Eingießen in viel Methylalkohol als rein weißer, flockiger Niederschlag erhalten war, erwies es sich als notwendig, das Auswaschen mit frischem Methylalkohol mehrere Tage lang fortzusetzen, um allen monomolekularen Ester aufs gründlichste entfernen zu können. Dazu wurde der Niederschlag vom Filter in eine geräumige Standflasche gespült und mit einer reichlichen Menge Methylalkohol auf der Maschine mehrere Stunden lang kräftig durchgeschüttelt, abfiltriert, von neuem vom Filter gespült und über Nacht unter frischem Methylalkohol stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde diese Operation wiederholt und solange fortgesetzt, bis eine Probe des Waschalkohols auf dem Wasserbade restlos verdampfte. — Nach dem Trocknen wurde der Polyzimtsäure-allylester als feines, rein weißes, lockeres Pulver erhalten, welches sich in kaltem Chloroform spielend leicht löst. Kaltes Benzol bringt die Substanz zum Gelatinieren, löst aber beim Erwärmen ebenfalls recht gut.

Ein erneuter Versuch, den Ester durch lange fortgesetztes Kochen mit 20-prozentigem alkoholischem Kali zu versetzen, ergab wiederum ein vollkommen negatives Resultat.

Zur Analyse wurde der Ester in wenig Chloroform gelöst und durch Eingießen in viel Methylalkohol wieder ausgefällt. Das Trocknen fand im Vakuum über Schwefelsäure statt, da sich die Substanz, wie weiter unten gezeigt wird, bei höherer Temperatur verändert.

0.1608 g Sbst.: 0.4478 g CO₂, 0.0967 g H₂O.

C₉H₈O₃.C₂H₅. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. > 75.95, > 6.74.

Ein Versuch, den lichtpolymeren, in Chloroform leicht löslichen Zimtsäure-allylester bei 110° zu trocknen, hatte das unerwartete Ergebnis, daß ein Teil davon — etwa 25% — in Chloroform vollkommen unlöslich geworden war. Bei noch höherer Temperatur findet diese Veränderung in noch weitergehendem Maße statt. Es gelang uns, das Optimum der Umwandlungstemperatur als bei 138—140° liegend festzustellen. Der Ester verwandelt sich alsdann,

¹⁾ C. Liebermann und M. Zsuffa, B. 44, 845 [1911]; C. Liebermann und M. Kardos, B. 46, 1065 [1913].

ohne zu sintern oder sich sonst äußerlich irgendwie zu verändern, in eine chloroformunlösliche Form. Seine Elementaranalyse ergab nach erschöpfendem Extrahieren mit Chloroform und Trocknen bei 110° im Kohlenstoff um 2% zu niedere Werte. Ob dies einfach an der Schwerbrennlichkeit der Substanz liegt oder eine tiefere Ursache hat, konnte bisher nicht festgestellt werden.

0.1465 g Sbst.: 0.3986 CO₂, 0.0933 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.0798 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.59, H 6.38.
Gef. » 74.21, 74.53, » 7.07, 6.33.

Diese Umwandlung des lichtpolymeren Zimtsäure-allylesters bei höherer Temperatur schien eine zwanglose Beziehung herzustellen zu der hitzopolymeren unlöslichen Form B des Zimtsäure-allyesters, welche schon früher¹⁾ ausführlich beschrieben worden ist. Doch konnten wir diese Annahme nicht bestätigen. Denn ganz im Gegensatz zu der leichten Verseifbarkeit des in der Hitze polymerisierten Esters steht das Verhalten des unlöslichen Lichtpolymeren, welches sich in gleicher Weise wie das ursprüngliche, in Chloroform lösliche Ausgangsmaterial nicht im geringsten verseifen läßt.

Zum Vergleich wurde ein früher (l. c.) dargestelltes Präparat von hitzopolymerem Zimtsäure-allylester A, das sich noch als in Chloroform glatt löslich erwies, längere Zeit bei einer Temperatur von 140° gehalten. Der Ester ist dann in Chloroform unlöslich geworden, wird aber durch dreistündiges Kochen mit 25 prozentigem alkoholischem Kali quantitativ zur entsprechenden Säure verseift.

Infolge der oben beim Polyzimtsäure-allylester gemachten Beobachtung, daß das durch Fällung erhaltene feinpulverige Material von monomolekularem Ester durch Auswaschen nur sehr schwierig befreit werden kann, wurde ein größerer Vorrat von lichtpolymerem Zimtsäure-äthylester²⁾ einer erneuten Reinigung unterzogen. Der Ester hatte sich früher³⁾ als in organischen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich erwiesen. Er wurde nun nach sorgfältigem Zerreiben mehrmals mit kaltem Chloroform längere Zeit auf der Maschine durchgeschüttelt, darauf noch zweimal mit siedendem Chloroform je eine halbe Stunde am Rückflußkühler behandelt. Die einzelnen Fraktionen gaben nach dem Filtrieren und Abdampfen auf ein kleines Volumen mit Petroläther weiße, feinpulverige Fällungen, welche bei den letzten Ausschüttelungen auf ein Minimum zurückgingen und schließlich gänzlich verschwanden. Im ganzen konnten so aus dem angewandten

¹⁾ B. 46, 1059 [1913].

²⁾ B. 44, 841 [1911].

³⁾ B. 44, 845 [1911].

Materiale 5 % in Chloroform leichtlöslicher Polyzimtsäure-äthylester isoliert werden.

0.1155 g Sbst.: 0.3164 g CO₂, 0.0739 g H₂O.
 $C_{11}H_{10}O_2$. Ber. C 75.00, H 6.82.
 Gef. > 74.71, > 7.10.

Es scheint also nach dem analytischen Befunde auch vom Polyzimtsäure-äthylester ein zweites Polymeres zu geben. Eine Differenz zwischen den beiden Polymeren besteht aber nur in den Löslichkeitsverhältnissen, denn bei einer mehrstündigen Behandlung mit 20-proz. kochendem alkoholischem Kali konnte auch bei der löslicher Form nicht die geringste Verseifung beobachtet werden. Hier entstand die Frage, ob etwa frisch erhaltener Polyzimtsäure-äthylester doch in kaltem Chloroform löslich sei und erst später oder beim Trocknen unlöslich werde. Für den Versuch aus einer Belichtungsprobe mit Methylalkohol frisch gefällter, gut ausgewaschener Ester wurde mit viel Chloroform geschüttelt. Es löste sich dabei anscheinend ein erheblicher Teil. Doch zeigte sich bei näherem Prüfen nur Gelatinierung, denn nach dem Filtrieren konnte aus dem durchgelaufenen Chloroform mit Petroläther so gut wie nichts gefällt werden.

Im Gegensatz zu dem in der Hauptsache unlöslichen Polyzimtsäure-äthylester erwies sich der bisher auch als unlöslich bezeichnete (l. c.) lichtpolymere Zimtsäure-methylester als in kaltem Chloroform glatt löslich. Durch Petroläther fällt er aus der konzentrierten Lösung als feines weißes Pulver von über 300° liegendem Schmelzpunkt, welches auch nach monatelangem Aufbewahren im Vakuumexsiccator nichts von seiner Löslichkeit eingebüßt hatte. Der bei der Elementaranalyse im Kohlenstoff etwas zu niedrig erhaltene Wert dürfte auf die Schwerverbrennlichkeit der Substanz zurückgeführt werden können.

0.1191 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.0672 g H₂O.
 $C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.
 Gef. > 73.28, > 6.33.

Durch längeres Erhitzen auf 140° wird der Polyzimtsäure-methylester in Chloroform unlöslich, verhält sich also genau wie der Polyzimtsäure-allylester.

Die lichtpolymeren Zimtsäure-benzyl- und -octylester¹⁾ behalten auch nach längerem Erhitzen auf 140° ihre Löslichkeit in kaltem Chloroform.

Die neu aufgefundene glatte Löslichkeit der lichtpolymeren Formen des Zimtsäure-allyl- und -methylesters in Chloroform veranlaßte uns, die bereits beim Methylester versuchte (l. c.) ebullioskopische Bestim-

¹⁾ B. 46, 1065 [1913].

mung des Molekulargewichtes¹⁾ wieder aufzunehmen. Die so gefundenen Werte haben allerdings bisher kein eindeutiges Ergebnis gezeitigt, so daß wir sie hier nur anführen, ohne sie näher zu kommentieren.

1. Lichtpolymerer Zimtsäure-allylester in 33.0 g Chloroform²⁾ gelöst:
 I. 0.1152 g Sbst.: $t - t' = 0.016^\circ$. — II. 0.2219 g Sbst.: $t - t' = 0.028^\circ$. —
 III. 0.3139 g Sbst.: $t - t' = 0.038^\circ$. — IV. 0.4112 g Sbst.: $t - t' = 0.049^\circ$.

Gef. M I. 847, II. 1003, III. 971, IV. 987.

2. Lichtpolymerer Zimtsäure-allylester in 28.1 g Chloroform gelöst:
 I. 0.1192 g Sbst.: $t - t' = 0.023^\circ$. — II. 0.2317 g Sbst.: $t - t' = 0.047^\circ$. —
 III. 0.3403 g Sbst.: $t - t' = 0.072^\circ$. — IV. 0.4516 g Sbst.: $t - t' = 0.088^\circ$.

Gef. M I. 719, II. 684, III. 656, IV. 755.

1. Lichtpolymerer Zimtsäure-methylester in 22.5 g Chloroform gelöst:
 0.2804 g Sbst.: $t - t' = 0.048^\circ$.

Gef. M 828.

2. Lichtpolymerer Zimtsäure-methylester in 28.4 g Chloroform gelöst:
 I. 0.1318 g Sbst.: $t - t' = 0.030^\circ$. — II. 0.2598 g Sbst.: $t - t' = 0.076^\circ$. —
 III. 0.3920 g Sbst.: $t - t' = 0.076^\circ$. — IV. 0.5283 g Sbst.: $t - t' = 0.076^\circ$.

Gef. M I. 603, II. 469, III. 708, IV. 945.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.

203. O. Liebermann, M. Kardos und G. Mühlé: Über die Einwirkung des Oxalylchlorides auf Bianthryl.

(Eingegangen am 24. August 1915.)

Die glatte Bildung des durch seine schönen Abkömmlinge gekennzeichneten Aceanthrenchinons³⁾ neben *meso*-Anthroesäure bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Anthracen in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid veranlaßte uns, das Verhalten des Bianthryls⁴⁾ unter den entsprechenden Bedingungen zu studieren. Es zeigte sich, daß die die beiden Anthracenreste verknüpfende *meso*-Kohlenstoffbindung im Bianthryl der Einwirkung des Oxalylchlorides

¹⁾ Die Bestimmungen wurden gemäß den Erfahrungen ausgeführt, wie sie E. Beckmann speziell für Chloroform als Lösungsmittel angegeben hat.

²⁾ Die Konstante für Chloroform wurde mit reinem Campher zu 39.0 bestimmt.

³⁾ C. Liebermann und M. Zsuffa, B. 44, 208, 852 [1911]; M. Kardos, B. 46, 2086 [1913].

⁴⁾ Schulze, B. 18, 3035 [1885]; C. Liebermann und A. Gimbel, B. 20, 1855 [1887].