

137. R. Stoermer, F. Grimm und E. Laage:
Über β -alkylierte Zimtsäuren und ihre Stereoisomeren.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 24. Mai 1917.)

Von den in der Seitenkette alkylierten stereoisomeren Zimtsäuren sind bisher nur sehr wenige bekannt geworden, so vor allem die α -Methylzimtsäure und ihre *allo*-Form¹⁾), die beide in gut krystallisierter, fester Form erhalten werden konnten, während die *allo*-Form der festen α -Äthylzimtsäure²⁾ bisher nur als Öl isoliert wurde. Besser bekannt sind seit den Arbeiten von Schroeter³⁾ die β -Alkylzimtsäuren in ihren stabilen Formen, die aus Acetophenonen und Magnesiumhalogen-essigestern leicht zugänglich geworden sind. Man sollte bei diesen Synthesen stets das Auftreten der beiden stereoisomeren Formen erwarten, und in der Tat glaubte Schroeter in einem Falle, nämlich bei der β -Propylzimtsäure, die in größerer Menge auftretende ölige Säure als das *allo*-Isomere ansprechen zu sollen, für das er nebenher auch die strukturisomere Form $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_6 \end{matrix} \geqslant \text{C}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ in Betracht zog. Daß in der öigen Säure die *allo*- β -Propylzimtsäure nicht selbst vorliegt, sondern nur darin enthalten ist, wird weiter unten im experimentellen Teile gezeigt werden.

Auch Rupe, Steiger und Fiedler⁴⁾ haben bei der Darstellung ihrer α, β -Dimethylzimtsäure eine flüssige Form erhalten, die sie als die *allo*-Form ansprechen, von der sie aber selbst es unentschieden lassen, ob sie nicht noch gewisse Mengen der festen Form enthalte. Wir haben uns mit dieser Säure nicht befaßt, möchten aber auf Grund unserer Beobachtungen bei den β -Alkylzimtsäuren uns der letzteren Annahme anschließen, auch weil die Autoren das zugehörige Indon offenbar nur in sehr geringer Menge erhielten, während die α - und β -Alkylzimtsäuren sonst zu mindestens 20% in die Indone übergehen, wenn sie mit wasserentziehenden Mitteln behandelt werden. Vor allem zeigen aber die β -Alkylzimtsäuren und ihre *allo*-Formen die sonst, unseres Wissens, bei stereoisomeren Säuren noch nicht beobachtete Erscheinung, mit einander äußerst hartnäckige feste Lösungen zu bilden, aus denen die Isolierung der Einzelindividuen mit den größten Schwierigkeiten verbunden ist. Diese Mischformen bilden oft so wohl ausgebildete und auch unter dem Mikroskop ganz einheitlich erscheinende Krystallformen, daß auch wir lange Zeit tat-

¹⁾ Stoermer und Voht, A. 409, 47 [1915].

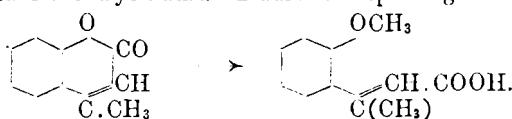
²⁾ A. 409, 57 [1915].

³⁾ B. 40, 1589 [1907].

⁴⁾ B. 47, 63 [1913].

sächlich geglaubt haben, die dritten strukturisomeren Formen in Händen zu haben, zumal in einzelnen Fällen die Schmelzpunkte fast scharf und ganz konstant erschienen.

Geklärt wurde diese Frage zuerst bei der Untersuchung der *o*-Methoxy- β -methylzimtsäuren. Je nach den Bedingungen erhält man hier bei der Synthese eine feste Säure vom Schmp. 96.5° oder eine ölige, schwierig erstarrende Säure, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin meist bei ca. 76° schmolz und von uns anfangs für die labile Form gehalten wurde, während wir die später bei der Bestrahlung der 96°-er Säure mit ultraviolettem Licht gewonnene, höher schmelzende Säure vom Schmp. 123° für die strukturisomere Säure $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(:\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ansprachen. Einen gewichtigen Stoß erlitt diese Auffassung, als die labile Form, die ja auch als β -Methyl-cumarin-methyläthersäure zu bezeichnen ist, aus dem jetzt nach Simonis und Peters¹⁾ bzw. Holländer²⁾ etwas leichter zugänglichen 4-Methyl-cumarin durch Aufspaltung und Methylierung:



dargestellt werden konnte und sich als mit der bei 123° schmelzenden Säure identisch erwies. Da hierbei eine Verschiebung der Doppelbindung nach der Methylgruppe hin nicht möglich erscheint und zahlreiche *allo*-Säuren bereits auf dieselbe Weise erhalten waren, so war die Konfiguration dieser Säure festgelegt. Beim Erhitzen des 4-Methylcumarins mit 33-prozentiger Kalilauge wurde nach Fries³⁾ die β -Methyl-cumarsäure vom Schmp. 157° (Fries 154°) erhalten, die methyliert die obige *o*-Methoxy- β -methylzimtsäure vom Schmp. 96.5° ergab. Schließlich gelang auch noch die Trennung der Säure vom Schmp. 76° in die einzelnen beiden Komponenten, so daß die Bildung einer *o*-Methoxy- β -methylen-hydrozimtsäure und damit die Entstehung von drei Isomeren überbaupt ausschied.

Auch in allen übrigen Fällen gelang später die Spaltung der inzwischen erhaltenen Mischformen, die man umgekehrt künstlich wieder durch Vereinigung der stabilen und labilen Säuren herstellen kann. Daß es sich um feste Lösungen handelt, geht wohl auch daraus hervor, daß die Löslichkeiten dieser Mischformen nicht durch einfache Addition aus den Löslichkeiten der Komponenten hergeleitet werden können, sondern in allen Fällen weit größer sind, wie folgende Tabelle zeigt:

¹⁾ B. 41, 830 [1908]. ²⁾ Dissert. Charlottenburg 1909.

³⁾ A. 379, 90 [1911].

Tabelle I.

Löslichkeit in 100 g	Benzol	Petroläther	Schmelzpt.
β -Methylzimtsäure, stabil . . .	19.2	2.08	98.5°
» labil . . .	7.85 bei 21°	0.89 bei 21°	131.5°
» Mischform . . .	42.2	5.2	76°
β -Äthylzimtsäure, stabil . . .	44.5 bei 20°	1.7 bei 19°	95.5°
» labil . . .	21.5	0.68 bei 20°	93–93.5°
» Mischform . . .	122 bei 19°	6.2 bei 20°	62–63°
β -Propylzimtsäure, stabil . . .	14.6 (18°)	1.5 bei 18°	94°
» labil . . .	58.0 (22°)	4.5	86.5°
» Mischform . . .	88.5 (23°)	9.8 (21°)	59–60°
α -Methoxy- β -methylzimtsäure, stabil . . .	10.0	1.1	96.5°
» labil . . .	8.2 bei 21°	0.1 bei 21°	123–124°
» Mischform . . .	33.2	2.25	76–78°
p , β -Dimethylzimtsäure, stabil . . .	2.6	0.12	135°
» labil . . .	11.8 bei 20°	0.45 bei 20°	117.5–118°
» Mischform . . .	18.2	1.8	ca. 94–96°

Die Löslichkeiten der stereoisomeren Formen und der festen Lösungen steigen mit sinkendem Schmelzpunkt, so daß, wie auch in allen früheren Fällen, die niedriger schmelzenden Formen die meist bei weitem löslicheren sind, wobei natürlich die *allo*-Isomeren nicht immer die letzteren zu sein brauchen. Die erste und einzige Ausnahme von dieser in jetzt sehr zahlreichen Untersuchungen festgestellten und fast als Dogma erscheinenden Tatsache bilden, soviel wir sehen, die beiden β -Äthylzimtsäuren, von denen die höher schmelzende (stabile) Form mehr als doppelt so löslich ist als die niedriger schmelzende, und zwar wurde das durch wiederholte Bestimmungen für Benzol und Petroläther mit reinsten Substanzen ermittelt. Auch für die beiden α -Methyl- β -chlorcrotonsäuren ist Ähnliches zwar angegeben worden¹⁾, doch nicht durch exakte Messungen gestützt.

Die beiden β -Äthylzimtsäuren geben wohl von allen bisher untersuchten Paaren die hartnäckigsten Mischformen, wohl weil die Schmelzpunkte beider Säuren fast dieselben sind. Naturgemäß war hier die Trennung am schwierigsten. Schon früher haben Stoermer und Ladewig²⁾ ein Paar von Isomeren, die Amylcumarsäuren,

¹⁾ Otto und Holst, J. pr. [2] 41, 471 ff. [1890]. Vergl. auch B. 27, 948 u. 1351 [1894]. Überdies zeigte die eine der beiden Methylchlorcrotonsäuren nur einen innerhalb eines weiten Intervalls liegenden Schmelzpunkt (55–68°, zwischen 50 und 60°).

²⁾ B. 47, 1796 [1914].

beschrieben, die nahezu gleichen Schmelzpunkt und ebensolche Löslichkeit zeigten und durch Lösungsmittel nicht zu trennen waren, doch wurde damals nicht festgestellt, ob Mischformen vorhanden sind.

Aus den Untersuchungen von Bruni¹⁾ geht hervor, daß im allgemeinen von zwei Stereoisomeren nur die stabilere Form imstande ist, mit ihrem Hydrierungsprodukt Mischkrystalle zu liefern, und dieser Autor hat daraus gefolgert, daß die bevorzugte Konfiguration der Körper mit einfacher Bindung eine große Ähnlichkeit mit der Konfiguration der stabileren Raumisomeren ihrer entsprechenden ungesättigten Verbindung zeigt. Da jetzt aber gezeigt wird, daß die stereoisomeren Äthylenkörper mit einander entgegengesetzten Konfigurationen häufig selbst mit einander feste Lösungen bilden, so dürfte diese Schlußfolgerung zum mindesten unsicher sein, jedenfalls wären weitere physikalisch-chemische Untersuchungen darüber notwendig, ob nicht öfter gerade auch die labilen Formen mit ihren Dihydroderivaten Mischkrystalle bilden können.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der stabilen β -Alkylzimtsäuren mit denen der entsprechenden *allo*-Formen, so zeigt sich, daß die Schmelzpunkte der stabilen Formen mit der Verlängerung der Seitenkette nur schwach abfallen (Methyl- → Propyl- 98.5, 95.5, 94°²⁾), während die der labilen Isomeren ein starkes Gefälle in derselben Richtung zeigen, wobei der Schmelzpunkt der *allo*- β -Methylzimtsäure bedeutend über dem der stabilen Form liegt (Methyl- → Propyl- 131°, 93°, 86°). Überhaupt mehren sich hier die Fälle, wo durch den Eintritt einer Methylgruppe in die Seitenkette bei α - und β -substituierten Säuren die *allo*-Form den höheren Schmelzpunkt und damit die bei weitem geringere Löslichkeit besitzt, so daß man, falls die beiden Formen bei der Synthese neben einander entstehen, im Zweifel sein kann, welche Form die stabile und welche die labile ist. So hat Tiffeneau³⁾ bei der Einwirkung von Koblendioxyd auf die Magnesiumverbindung des α -Methyl- ω -bromstyrols die beiden β -Methylzimtsäuren neben einander erhalten, es aber sogar zweifelhaft gelassen, ob Strukturisomere oder Stereoisomere vorlägen.

Andererseits hat man in den Siedepunkten der Ester, — speziell für die Methylester der Zimtsäuren ist das festgestellt worden —, ein sicheres Kriterium dafür, welche Säure der stabilen und welche der labilen Reihe angehört. In allen Fällen liegt nämlich der Siedepunkt der labilen Ester

¹⁾ G. 1901, I, 48.

²⁾ β -Isobutylzimtsäure 85–86°, β -Amylzimtsäure 79–80.5°, vergl. Schroeter, B. 40, 1590 [1907].

³⁾ C. r. 138, 985 [1904].

wesentlich tiefer als der der stabilen Formen, auch wenn die Schmelzpunkte der labilen Säuren höher liegen:

Tabelle II.

Säure	Schmelzpunkt	Siedepunkt und Schmelzpunkt des Methylesters
α -Methylzimtsäure ¹⁾ . . .	80—81°	137—138° (16 mm), 38—39°
<i>allo-</i> " . . .	91—92°	122° (16 mm), Öl
β -Methylzimtsäure . . .	98.5°	152° (30 mm), 29—30°
<i>allo-</i> " . . .	131.5°	128—129° (19 mm), 26.5—27°
<i>o</i> -Methoxy- β -methylzimtsäure	96.5°	172—173° (26 mm), Öl
<i>allo-</i> "	123—124°	157.5—158.5° (25 mm), Öl

Auch für einige andere Säurepaare ist das jetzt noch festgestellt worden, bei denen das Schmelzpunktgefälle in normaler Richtung liegt:

Tabelle III.

Säure	Schmelzpunkt	Siedepunkt des Methylesters
Zimtsäure <i>allo-</i> "	133° 68°	141—142° (21 mm) 124.5—125.5° (19 mm)
<i>p</i> -Methylzimtsäure <i>allo-</i> "	198—199° 75—76°	164—165° (32 mm) Schmp. 57—58° 141—142° (23 mm) Öl
<i>p</i> , β -Dimethylzimtsäure <i>allo-</i> "	135° 117.5—118°	157° (17 mm) 144—145° (17 mm)
β -Äthylzimtsäure <i>allo-</i> "	95.5° 93—94°	141—142° (15 mm) 135—136° (17 mm)
<i>o</i> -Äthoxyzimtsäure ²⁾ <i>allo-</i> "	133—134° 101—102°	306—307° 288.5—289.5°

Das Bemerkenswerte ist, daß die Methylester der *allo*-Säuren bei gleichem Druck fast alle ziemlich genau 15° tiefer sieden, als die der stabilen Formen; nur bei den β -Äthylzimtsäuren tritt eine etwas größere Annäherung ein. Alle Ester wurden, da, wie schon Barisch³⁾ nachwies, bei der Esterifizierung mit Alkohol und Schwefelsäure oder Salzsäure die *allo*-Formen in die stabilen übergehen, in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfats bei gelinder Wärme hergestellt. Et-

¹⁾ A. 409, 47 [1915]. ²⁾ Roth und Stoermer, B. 46, 260 [1913].

³⁾ J. pr. [2] 20, 180 [1879].

waige Beimengungen von Dimethylsulfat werden durch sorgfältiges Schütteln mit Ammoniak wieder entfernt.

Die Darstellung der Ester aus den Silbersalzen mittels Jodmethyle hat sich bei der Darstellung der Alkylcumarinsäureester nicht als zweckmäßig erwiesen, da, falls das Jodmethyl etwas freies Jod enthielt, Umlagerung in die stabilen Ester der Alkylcumarsäuren eingetreten war. Analoge Beobachtungen sind auch schon früher gemacht worden.

Bei den Amiden und Aniliden der alkylierten Zimtsäurepaare zeigen sich mancherlei Unregelmäßigkeiten hinsichtlich der Schmelzpunkte. Die Schmelzpunkte der *allo*-Amide liegen bei der β -Methyl-, β -Äthyl-, *p*-Methyl- und *p*, β -Dimethylzimtsäure normal tiefer als die der stabilen Amide, bei der β -Propyl- und der α -Methylzimtsäure¹⁾ liegt der des *allo*-Amids, wenn auch nur wenig, höher als der des stabilen Amids.

Während das Anilid der *allo*- β -Methylzimtsäure tiefer schmilzt (93°), als das der stabilen Säure (121°) (umgekehrt wie die Schmelzpunkte der freien Säuren), drehen sich die Verhältnisse bei der β -Äthylzimtsäure völlig um. Hier schmilzt das *allo*-Anilid höher als das stabile Anilid (122° bzw. 84°), während die freie *allo*-Säure den tieferen Schmelzpunkt hat.

Häufig unterscheiden sich die *allo*-Ester deutlich durch den Geruch von ihren Isomeren; so zeigt der *allo*-Zimtsäuremethylester einen sehr viel schwächeren, an Veilchen und Waldmeister erinnernden Geruch, als der stark und fast unangenehm süßlich riechende stabile Ester.

Die Umlagerung der stabilen Säuren in ihre labilen Isomeren wurde wie früher durch Bestrahlung mit dem ultravioletten Licht der Uviollampen erreicht, später dann auch mit Hilfe von Quarzquecksilberlampen, die der eine von uns der Freigebigkeit der Leo-Gans-Stiftung verdankt, der auch an dieser Stelle dafür verbindlichst gedankt sei. Die Bestrahlungen wurden teils in der Weise vorgenommen, daß eine Lösung der freien Säure meist in Benzol oder eine solche des Natriumsalzes in Wasser ca. 3—4 Tage in Quarzgefäßen dem ultravioletten Licht in einer Entfernung von etwa 10 cm ausgesetzt wurde. Die Umlagerung bei den β -alkylierten Zimtsäuren ist hierbei eine ziemlich weitgehende, doch läßt sich bei der großen Schwierigkeit der Trennung das Gleichgewicht nicht genau feststellen. Auf Grund der sehr häufig wiederholten Belichtungsversuche, die im allgemeinen besser in Benzollösung vorgenommen werden, können wir

¹⁾ A. 409, 54 [1915].

aber sagen, daß sich stets mindestens 50 % der *allo*-Form bilden, öfter mehr, bis zu 75 %.

Da für die Trennung der Säuren vielfach Petroläther als Lösungsmittel in Frage kam, wurde zuletzt wegen der schwierigen Beschaffung dieses Materials nach anderen Trennungsmethoden gesucht und eine solche in dem verschiedenen Verhalten der Kupfersalze gefunden. Es zeigte sich nämlich, daß die basischen Kupfersalze der β -Äthyl- und Propylzimtsäure in Äther leicht löslich, während die Salze der *allo*-Säuren darin sehr viel weniger löslich sind. Stoermer und Ladewig¹⁾ hatten schon beobachtet, daß die reinen Erdalkalisalze der höheren Alkylcumarsäuren in Äther sehr leicht, die der entsprechenden Cumarsäuren darin kaum löslich waren. Trotzdem war hier eine Trennung auf keine Weise möglich gewesen, weil offenbar die beiden Salze zusammen Mischkristalle bildeten, die eine erhöhte Löslichkeit in Äther zeigten.

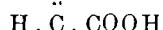
Auch die sonst häufig zur Trennung der stereoisomeren Säuren verwandten Anilinsalze konnten hier nicht benutzt werden, da — im Gegensatz zu den α -Alkylzimtsäuren — keine der β -alkylierten Säuren ein solches Salz bildete.

Die zum Vergleich dargestellte *allo-p*-Methylzimtsäure lieferte dagegen wieder ein solches Salz. Die β -Alkylsäuren sind demnach sehr schwache Säuren, und ihre Dissoziationskonstanten liegen unterhalb 5.4×10^{-5} ²⁾.

Von besonderem Interesse war die Bildung von Indonen aus den *allo*-Formen, die wenigstens bei den Anfangsgliedern der β -Alkylzimtsäuren zunächst studiert wurden und über die in der nächsten Mitteilung berichtet werden soll. Während die *allo*-Zimtsäure selbst nur äußerst geringe Mengen des bisher unbekannten Indons lieferte, steigt die Ausbeute bei den genannten Homologen auf 20—40 %. Die Bildungen der Indone sind beweisend für die Konfigurationen der zugehörigen Säuren.

Experimenteller Teil.

β -Methyl-zimtsäure und *allo*- β -Methyl-zimtsäure,



Die Darstellung der β -Methylzimtsäure wurde nach dem Verfahren von Schroeter³⁾ vorgenommen durch Einwirkung von Magne-

¹⁾ B. 47, 1797 [1914].

²⁾ Vergl. Roth und Stoermer, B. 46, 275 [1913].

³⁾ B. 40, 1593 [1907].

sium jodessigester auf Acetophenon, später nach der bequemerem Modifikation von Rupe und Busolt¹⁾ mit Hilfe von Bromessigester und Zink, doch gelingt die Wasserabspaltung, wie auch angegeben wird, aus dem zunächst erhaltenen Hydracrylsäureester öfter aus unbekannten Gründen nicht bei der bloßen Destillation. Schroeter hat die nach seinem Verfahren zuweilen gewonnene ölige Säure, die ein ätherartiges Anhydrid der Oxysäure zu sein schien, durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in die ungesättigte Säure verwandeln können, was uns durchaus nicht immer gelang. Rupe²⁾ hat seinen Oxyester mit konzentrierter Ameisensäure erhitzt und damit ziemlich glatte Wasserabspaltung erzielt. Wir haben das Verfahren auch ausprobiert, aber dabei zuweilen ziemlich viel einer ölichen Säure erhalten, die man übrigens auch erhält, wenn man zwecks Wasserabspaltung den Hydracrylsäureester mit trocknem Salzsäuregas sättigt. Am besten gelangt man nach unseren Beobachtungen zum Ziel, wenn man dem Oxyester vor der Vakuumdestillation etwas Phosphoroxychlorid zusetzt, wobei man völlig sicher die Wasserabspaltung erzielt. v. Auwers³⁾ verwandte Kaliumbisulfat als wasserabspaltendes Mittel.

Das aus 72 g Acetophenon, 250 g trocknem Benzol, 41 g Zink in Spänen und 100 g Bromessigester in der bekannten Weise erhaltene Reaktionsprodukt wurde durch Zusatz von verdünnter 10-prozentiger Schwefelsäure vom Zink und nachfolgendes Destillieren vom Benzol befreit und sodann mit 20 Tropfen Phosphoroxychlorid versetzt und der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 28 mm Druck gingen bis 110° geringe Mengen von Benzol, Bromessigester und Acetophenon über, dann folgte, hauptsächlich zwischen 155° und 165°, der Methylzimtsäureester (80 g), wobei der Kolbeninhalt fast bis zum letzten Tropfen überdestillierte. Die durch Verseifen gewonnene Säure wurde aus 30-prozentigem Alkohol rein erhalten. Lange Nadeln. Ausbeute etwa 50 g.

Die stabile β -Methylzimtsäure löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwer in Ligroin und kaltem Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in Wasser. Aus Ligroin erhält man schöne, plattenförmige, rhombische Prismen. Schmp. 98.5°.

Aus der bei der Darstellung zuweilen daneben erhaltenen ölichen Säure (s. o.) konnten wir durch Ausziehen mit Ligroin eine bei ca. 76° schmelzende Säure gewinnen, die sich als die weiter unten beschriebene Mischform von stabiler und labiler Säure charakterisieren ließ.

Zwecks Gewinnung der *allo*-Form wurde die Säure zunächst in Benzollösung an der Schottischen Uviollampe 8—10 Tage belichtet

¹⁾ B. 40, 4539 [1907].

²⁾ A. 369, 321 [1909]. ³⁾ A. 413, 272 [1916].

und der Rückstand nach Verdunstung des Benzols mit kaltem Ligroin mehrere Male ausgezogen. Diese Auszüge hinterließen eine ziemlich scharf bei 76° schmelzende Säure, die zuerst für die labile Form angesprochen wurde. Erst als die Belichtung bis zu 4 Wochen fortgesetzt war, wurde als Rückstand bei der Ligroinextraktion eine bei 130° schmelzende Säure erhalten, die die wahre *allo*-Form darstellte, denn die bei 76° schmelzende Säure, die sich zwar aus warmem Petroläther rasch umkristallisierten ließ, ohne den Schmelzpunkt wesentlich zu ändern, konnte durch sehr langsames und völliges Verdunsten einer Lösung in Petroläther ($30\text{--}50^\circ$ Sdp.) in die beiden Anteile zerlegt werden. Doch ist dies Verfahren sehr umständlich und erfordert größere Mengen von diesem Lösungsmittel. Rasch gelangt man zum Ziel, wenn man die Säure, in Benzol gelöst, drei Tage an der Heraeus'schen Quarzquecksilberlampe belichtet, die Lösung danach verdunstet und den Rückstand wieder mit wenig Benzol aufnimmt, worin die labile Form etwa dreimal so schwer löslich ist, als die stabile. Aus 22 g belichteter Säure wurden so beim Ausziehen mit etwa 25 g Benzol ungefähr 10 g *allo*-Säure und aus dem Benzol ca. 11 g der Mischform erhalten, die bei etwa 65° schmolz und sofort wieder belichtet wurde. Da die Mischform zu etwa gleichen Teilen aus stabiler und labiler Säure besteht, so erfolgt die Umlagerung zu rund 75 %. Zwecks Reinigung der *allo*-Säure wird sie aus warmem Schwefelkohlenstoff, der darauf in einer Kältemischung gekühlt wird, umkristallisiert; sie bildet so sehr feine, flache Rhomben vom Schmp. 131.5° .

Läßt man eine Lösung der Mischform (vom Schmp. 76°) in Petroläther ganz langsam verdunsten, so kann man dabei zwei Formen von Krystallen beobachten, Nadeln von etwa 0.8 mm Länge und rhombenartige Tafeln von 5—6 mm Kantenlänge. Die ersten stellen die stabile Form dar (Schmp. 95°), die letzteren die labile (Schmp. 127°). Aus 40-prozentigem Alkohol krystallisiert zeigen die ersten den Schmp. 98.5° , die letzteren, aus Petroläther wieder umkristallisiert, den Schmp. 131° .

Die stabile β -Methylzimtsäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit citronengelber, die labile mit intensiv violetter Farbe. Aus letzterer Lösung erhält man beim Ausfällen mit Wasser nach dem Umkristallisieren die stabile Form vom Schmp. 98.5° . Auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler kann die Umlagerung bewirkt werden. Dabei wird aus der labilen Säure erst die Mischform vom Schmp. ca. 76° gebildet, die erst bei längerem Erhitzen in die stabile Säure übergeht. Diese bleibt, mit Salzsäure gekocht, unverändert. Übrigens läßt sich auch die labile Säure durch Kochen mit 20-prozentiger Natronlauge bei etwa 20-stündigem Erhitzen in die stabile Form rückumlagern. Die Löslichkeit der einzel-

nen Säuren in Benzol und Petroläther ist bereits in der Tabelle I angegeben.

0.2451 g der labilen Säure: 0.6659 g CO₂, 0.1378 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.07, H 6.17.

Gef. » 74.10, » 6.29.

Ester und Amide der stereoisomeren β -Methyl-zimtsäuren.

Die Methylester der beiden Säuren wurden erhalten, indem sie, in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Dimethylsulfat in der Kälte behandelt wurden. Ein etwaiger Überschuß von letzterem wurde durch Schütteln mit Ammoniak entfernt. Der Ester der stabilen Säure bildet große, derbe Krystalle vom Schmp. 29° und siedet bei 30 mm Druck bei 152°, bei 10 mm Druck bei 127—128° (v. Auwers: 129—129.5° bei 11 mm)¹⁾. Der Ester der labilen Säure erstarrt gewöhnlich erst in einer Kältemischung, schmilzt dann bei 26.5—27.5° und siedet bei 27 mm Druck bei 135°, bei 19 mm Druck bei 128—129° und bei 8 mm Druck bei 113.5°. Farblose, durchsichtige Krystallmasse.

Bei der Mischung der beiden Ester mit einander tritt sofort Verflüssigung ein. Über die spektrochemischen Daten der Ester vergl. v. Auwers, l. c.

Die Amide der beiden Stereoisomeren wurden dargestellt durch Behandeln der in absolutem Äther gelösten Säuren mit Phosphorpentachlorid und Eingießen der Lösung in überschüssiges Ammoniak.

Das Amid der stabilen β -Methyl-zimtsäure schmilzt bei 119° und bildet derbe, glänzende Nadeln.

Es löst sich in Benzol bei 20° zu 0.64 %, ist leicht in Alkohol und Chloroform löslich, schwer in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Ligroin, nur mäßig in Äther, verdünntem Alkohol und heißem Benzol.

0.1210 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 753 mm).

C₁₀H₁₁ON. Ber. N 8.69. Gef. N 8.86.

Das Amid der höherschmelzenden labilen Säure schmilzt normal tiefer als das stabile Amid, nämlich bei 94—95°. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, auch in verdünntem, ebenso in Chloroform, mäßig löslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol, schwer in Ligroin. Es krystallisiert aus Ligroin und wenig heißem Benzol in glänzenden Blättern, aus Wasser in lockeren Drusen. In Äther ist es ebenso wie das stabile Amid nicht übermäßig löslich und fällt beim Einengen einer solchen Lösung in schönen, irisierenden Blättchen aus.

¹⁾ A. 413, 272 [1916].

Die Löslichkeit in Benzol beträgt bei 19° 2.63 %. Die Mischprobe mit dem stabilen Amid ergibt eine Depression bis auf 60—63°, und in dieser Form erhält man es auch beim Belichten einer Lösung des stabilen Amids an der Quarzlampe, und die Trennung gelingt dann, wenn auch mühsam, mit Hilfe von Benzol.

0.1321 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.64.

Die Anilide der β -Methyl-zimtsäuren.

Die Anilide der beiden stereoisomeren Säuren konnten nur in folgender Weise rein und krystallinisch erhalten werden. Man löst die Säure in viel wasserfreiem Äther, bringt mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade in Reaktion und versetzt dann mit einem starken Überschuß von Anilin. Sodann wäscht man die ätherische Lösung samt der Ausscheidung zweimal mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser, verdunstet den Äther und zieht den Rückstand, um die Phosphorverbindungen zu entfernen, bei der stabilen Verbindung mit viel Schwefelkohlenstoff und Benzol, beim labilen Anilid mit heißem Ligroin aus. Diese Lösungen liefern dann, nach längerem Kochen mit Tierkohle, beim Abkühlen die reinen Verbindungen.

Die schönen, farblosen, feinen Nadeln des stabilen Anilids schmelzen bei 121° und sind identisch mit dem von Henrich und Wirth¹⁾ aus Dypnon-oxim erhaltenen Anilid, wie die Mischprobe ergab, so daß die Schlußfolgerung dieser Autoren jetzt auch durch die Synthese als richtig erwiesen wurde.

0.1113 g Sbst.: 5.8 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. N 5.91. Gef. N 6.15.

Das Anilid ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und läßt sich aus heißem Benzol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisieren.

Das Anilid der *allo*- β -Methyl-zimtsäure bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, stark verfilzte, weiße, watteähnliche Nadeln, die bei 93° schmelzen. Es entsteht auch bei 8-tägigem Belichten des stabilen Anilids an der Uviollampe; allerdings wurde es in nicht ganz reiner Form erhalten.

0.1312 g Sbst.: 6.9 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. N 5.91. Gef. N 6.02.

¹⁾ B. 37, 731 [1904].

β -Äthyl-zimtsäure und *allo*- β -Äthyl-zimtsäure,



Zur Darstellung der stabilen β -Äthylzimtsäure benutzten wir statt Jodessigester und Magnesium¹⁾ mit Vorteil Zink und Bromessigester und verfuhrten folgendermaßen. Zu einer Mischung von 90 g Propiophenon, 45 g Zinkspänen und 400 g trocknem Benzol wurden durch einen Tropftrichter zunächst 15 g, dann nach und nach der Rest von 112 g Bromessigester so zugetropft, daß das in Reaktion getretene Gemisch ohne äußere Erwärmung in Gang blieb. Danach wurde die Flüssigkeit noch 1½ Stdn. am Rückflußkübler auf dem Wasserbad im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit 300 g eisgekühlter 10-prozentiger Schwefelsäure, sodann mit Sodalösung und Wasser mehrfach gewaschen und getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der entstandene, bisher in reinem Zustande nicht bekannte β -Äthyl- β -phenyl-hydracrylsäureester erstarrt über Nacht und kann, mit stark gekühltem Petroläther gewaschen, in Form von weißen, bei 34.5° scharf schmelzenden Krystallen erhalten werden. Der Ester siedet unter gewöhnlichem Druck unter teilweiser Wasserabspaltung bei 260—263°, bei 13 mm Druck bei 143°. Die nach der Verseifung durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt Äthyl-phenylhydracrylsäure ist rein und schmilzt bei 125° (Schroeter 122—123°).

Die Wasserabspaltung wurde nach Schroeter mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen unter Kühlung mit einer Kältemischung und die Lösung dann auf Eis gegossen. Die als graues Pulver ausgefallene Säure wurde in Soda aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt, wieder ausgefällt und mehrmals aus 45-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Bei langsamem Krystallisieren erhält man oft zentimeterlange, 2—3 mm breite Plättchen oder Nadeln vom Schmp. 95.5°. Ausbeute 40 g. Löslichkeiten vergl. Tabelle I. Auffallend ist die große Löslichkeit in Benzol (44—44.5 %), auch in Schwefelkohlenstoff ist die Säure recht löslich, wenig dagegen in Petroläther vom Sdp. 30—50° (1.6—1.7 %). Alle Bestimmungen wurden mit reinster Säure mehrfach mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. Zwecks Umlagerung in die *allo*-Form wurde eine 10-prozentige Lösung der Säure in Benzol den ultravioletten Strahlen ausgesetzt und zwar zunächst, ehe Quarzlampen zur Verfügung standen, 10 Tage lang dem Licht der Uviollampen. Das hierbei gewonnene Säuregemisch setzte indessen

¹⁾ Schroeter, B. 40, 1898 [1907].

der Trennung fast unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, da erst im Laufe der Zeit erkannt wurde, daß das Maximum der Umlagerung in diesem Zeitraum bei weitem noch nicht erreicht war und die *allo*-Säure fast denselben Schmelzpunkt besaß wie die stabile Form. Alle Auszüge mit Petroläther hatten fast den gleichen unscharfen Schmp. 61—65°.

Es soll hier nicht des näheren darauf eingegangen werden, welche Unsumme von Arbeit auf die Trennung verwandt wurde, nur mag erwähnt werden, daß schließlich ein durch Umkristallisieren aus 45-prozentigem Alkohol gewonnenes, an *allo*-Säure reicheres Gemisch durch sehr langsames Verdunsten seiner Petrolätherlösung (Sdp. 30—50°) mechanisch annähernd durch einfaches Aussieben getrennt werden konnte, da die stabile Säure in Form von $\frac{1}{2}$ cm langen, derben Rechtecken, die labile Säure in Form eines feinen Krystallandes ausfiel, der aus äußerst kleinen, schräg abgeschnittenen, sechsseitigen Prismen bestand. Der Unterschied der beiden Formen gab sich auch unter dem Polarisationsmikroskop zu erkennen, da die *allo*-Form, nochmals aus Petroläther krystallisiert, zerkleinert sehr schöne, die stabile Form gar keine Farbenercheinungen erkennen ließ.

Wesentlich günstiger lagen die Verhältnisse, als eine 8 Wochen lang an der Uviolampe oder später 4 Tage an der Quarzlampe belichtete Säure der Trennung unterworfen wurde. In diesem Produkt lag eine Mischung von ca. 50 % labiler Säure mit 50 % einer an labiler Säure ziemlich reichen Mischform vor. Letztere ist in Ligroin und auch in Benzol sehr viel löslicher, und so konnte durch Umkristallisieren aus heißem Ligroin oder Benzol nahezu die Hälfte der *allo*-Säure direkt fast rein krystallisiert erhalten werden. Die Mischformen zeigten die Schmp. 56—57°, 62—63°, 68—69° und besaßen oft ein ganz verschiedenes individuelles Aussehen. Löslichkeit der Form vom Schmp. 62° in Benzol bei 19° = 122 %.

Eine weitere gute Trennungsmethode fand sich dann in dem Verhalten der Kupfersalze der Säuren gegen Äther: Das basische Kupfersalz der stabilen Säure ist in Äther sehr viel leichter löslich als das der labilen Form.

Man löst 1.1 g der belichteten Säure in einer wäßrigen Lösung von 3 g krystallisierte Soda, fügt in Wasser gelöstes Seignettesalz (5 g) hinzu und dann eine Lösung von 3 g Kupfersulfat, wobei insgesamt nicht mehr als höchstens 100 ccm Wasser verwendet werden. Die Lösung wird einmal mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, wobei das stabile Salz entfernt wird. Die wäßrige Lösung wird nicht direkt mit Schwefelsäure zerlegt, da die ausfallende Säure kupferhaltig wird, sondern nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wird wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, mit Wasser gewaschen und dann durch Sodalösung von der labilen Säure befreit. Nach dem Verjagen des Äthers fällt man dann unter Eiskühlung mit Schwefelsäure aus und krystallisiert die Säure aus eiskaltem Schwefelkohlenstoff um.

Die *allo*- β -Äthylzimtsäure schmilzt scharf bei 93—95.5°, und der Schmelzpunkt ändert sich auch nicht bei wiederholtem Umkristallisieren aus anderen Lösungsmitteln. Sie bildet, aus Petroläther oder heißem Ligroin durch sehr langsames Verdunsten abgeschieden, gleichseitige, ziemlich flache, derbe Rhomben. Mit der stabilen Säure gemischt, gibt sie eine Schmelzpunktsdepression bis auf ca. 64°. Die Säure löst sich, im Gegensatz zu der höherschmelzenden stabilen Form, in Lösungsmitteln auffallenderweise viel schwerer als jene, und die Löslichkeitsbestimmungen sind daher, mit reinstem Material wiederholt, aber stets mit gleichem Ergebnis, vorgenommen worden. Für Benzol wurde gefunden bei 20° 21.2% und 22.3%, bei 16.5° 20.7%, in Petroläther vom Sdp. 30—50° 0.68% bei 19°.

0.1509 g Sbst.: 0.4139 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.00, N 6.82.

Gef. » 75.25, » 6.57.

Ester, Amide und Anilide der β -Äthyl-zimtsäuren.

Die Methylester der Äthylzimtsäuren wurden, um jede Umlagerung der *allo*-Form zu vermeiden, in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfats gewonnen, genau wie die der Methylzimtsäuren. Beide sind ölig und erstarren nicht. Der Siedepunkt des stabilen β -Äthylzimtsäure-methylesters lag unter 8 mm Druck bei 130°, unter 15 mm Druck bei 141—142°, der des labilen Esters unter 8 mm Druck bei 122—123°, unter 17 mm Druck bei 135—136°. Die aus dem verseiften labilen Ester erhaltene Säure hatte ohne Umkristallisation den Schmp. 90—91°.

Die Amide, in der bereits beschriebenen Weise gewonnen, hinterbleiben leicht als ölige, aber bald erstarrende Substanzen und zeigen nun, was sehr bemerkenswert ist, denselben Gegensatz in den Schmelzpunkten und der Löslichkeit wie die freien Säuren. Das höherschmelzende stabile Amid ist also leichter löslich in Benzol und Petroläther als das niedriger schmelzende *allo*-Amid.

Das Amid der stabilen β -Äthyl-zimtsäure wurde aus viel heißem Ligroin, das mit 4% Benzol versetzt war, umkristallisiert und in filzigen, glanzlosen, asbestähnlichen Nadeln vom Schmp. 104° gewonnen. Die Löslichkeit in Benzol ist ziemlich groß, die in Ligroin beträgt bei 16.5° nur 0.07%.

0.1321 g Sbst.: 9.3 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₁H₁₄ON. Ber. N 8.00. Gef. N 8.12.

Das Amid der labilen β -Äthyl-zimtsäure konnte aus siedendem Ligroin allein umkristallisiert werden, worin es allerdings auch noch ziemlich schwer löslich ist, und bildet undurchsichtige, stark iri-

sierende Blättchen vom Schmp. 101°. Es ist in Benzol schwerer löslich als das stabile Amid, in Ligroin bei 16.5° nur zu 0.007 %. Mit dem stabilen Amid zusammen ergibt es eine Schmelzpunktsdepression bis auf 69—72°. Es ist durch Dimorphismus ausgezeichnet; lässt man eine Benzollösung im Vakuum verdunsten, so erscheint es in rhombenartigen Täfelchen, eine im Vakuum zur Hälfte eingedunstete Lösung scheidet offen an der Luft sternartig angeordnete Nadeln ab, wobei etwaige Rhomben wieder völlig verschwinden und in die Nadelform übergehen.

0.9870 g Sbst.: 6.7 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. N 8.00. Gef. N 7.84.

Die Anilide wurden in der ebenfalls schon beschriebenen Weise gewonnen und aus siedendem Ligroin umkristallisiert. Das Anilid der labilen Säure hat hier einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als das der stabilen und ist normalerweise auch in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich.

Das stabile β -Äthylzimtsäureanilid bildet äußerst kleine, schief abgeschnittene Täfelchen vom Schmp. 84°.

0.1283 g Sbst.: 6.5 ccm N (23°, 748 mm).

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.72.

Das labile Anilid bildet 5—7 mm lange, sehr dünne, glänzende Nadeln vom Schmp. 122°.

0.1077 g Sbst.: 5.5 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.82.

β -Propyl-zimtsäure und *allo*-Propyl-zimtsäure,



Die stabile β -Propylzimtsäure wurde nach dem von Schroeter¹⁾ angegebenen Verfahren über die freie Hydracrylsäure hinweg dargestellt und, wenn man die Wasserabspaltung mittels konzentrierter Schwefelsäure unter starker Kühlung vornahm, auch in guter Ausbeute erhalten. Sie schmolz, wie angegeben, bei 94°. Die von Schroeter daneben beobachtete ölige Säure, die auch wir auffanden, und in der er die stereoisomere Form vermutet, ist diese jedoch nicht, enthält sie aber, da nach unseren Untersuchungen daraus wenigstens durch Kochen mit Ligroin und Tierkohle die Mischform vom Schmp. ca. 56° isoliert werden konnte. Die Isolierung der reinen *allo*-Säure

¹⁾ B. 40, 1600 [1907]; 41, 11 [1908].

macht auch hier, wie bei der Äthylverbindung, große Schwierigkeiten, wenn der Gehalt daran nicht sehr groß ist.

Belichtet man die Säure in Benzollösung an der Uviollampe sehr lange, ca. 1 Monat, oder an der Quarzlampe etwa 4 Tage, so bildet sich die *allo*-Form in sehr reichlicher Menge, und die Trennung ist dann keine allzu schwere, da auch hier die Mischform wieder beträchtlich löslicher ist als die *allo*-Säure. Zieht man dann den Verdampfungsrückstand der Benzollösung mit Petroläther oder Ligroin aus, so besteht der Rückstand wie das aus den Lösungen Auskrystallisierende schon aus ziemlich reiner, labiler Säure, die durch Umkristallisieren aus Petroläther oder sehr verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle weiter gereinigt werden kann und in langen, glänzenden, derben Nadeln vom Schmp. 86.5° krystallisiert. Mischt man diese Säure mit der stabilen Form vom Schmp. 94°, so beobachtet man eine starke Depression bis auf ca. 50—55°.

Gut gelingt auch die Trennung mit Hilfe der Kupfersalze, wie bei der Äthylzimtsäure beschrieben, da auch hier das Kupfersalz der labilen Form das in Äther schwerer lösliche ist. Diese letztere erhält man daher auf diese Weise sofort ziemlich rein. Bemerkenswert ist ihre große Löslichkeit in Benzol, die bei 22° 58 % beträgt, während die stabile Säure nur zu 14.6 % (bei 18°) löslich ist. Die Löslichkeiten der beiden Säuren in Petroläther betragen 4.5 % und 1.5 %.

Die *allo*- β -Propylzimtsäure ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, mäßig in Petroläther, schwer in heißem Wasser, woraus sie in glänzenden, lichtbrechenden Blättchen herauskommt.

0.1937 g Sbst.: 0.5408 g CO₂, 0.1229 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 76.19, H 6.87.

Gef. » 76.14, » 7.10.

Die Mischform bildet, aus wenig Petroläther krystallisiert, einheitlich aussehende, sehr kleine, zu Drusen vereinigte Krystalle vom unscharfen Schmp. 59—60° und löst sich in Petroläther (vom Sdp. 30—50°) zu 9.8 %.

Das Amid der stabilen β -Propyl-zimtsäure ist in Ligroin sehr schwer löslich, zu 0.284 % bei 33°, und krystallisiert daraus in langen, watteähnlichen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 98.5°.

Das Amid der labilen Form krystallisiert aus heißem Ligroin in gut ausgebildeten, kleinen, dünnen und glänzenden Blättchen vom fast gleichen Schmp. 100—101°. Dementsprechend ist seine Löslichkeit in Ligroin fast die gleiche, nämlich 0.236 % bei 33°. Die Mischprobe beider ergab Depression auf 72—75°.

p,β-Dimethyl-zimtsäure und allo-p,β-Dimethyl-zimtsäure,

Die stabile *p,β*-Dimethylzimtsäure ist bereits durch die Untersuchungen von Tiffeneau¹⁾ sowie von Schroeter²⁾ bekannt geworden, und wir haben der Darstellung nach Schroeter nichts hinzuzufügen. Nur sei bemerkt, daß wir auch hier beim Umkrystallisieren der rohen Säure in der Ligroin-Mutterlauge die *allo*-Säure auffinden konnten, wenigstens in Form ihrer festen Lösung mit der stabilen Säure vom Schmp. 94°.

Die stabile *p,β*-Dimethylzimtsäure krystallisiert aus Petroläther in derben, langfaserigen, oft fest zusammengewachsenen Krystallen von Schmp. 135°; sie ist darin sehr wenig (0.125 % bei 20°), etwas reichlicher in Benzol löslich (2.6 %). Noch reichlicher ist sie in Alkohol löslich, und aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in langen Nadeln.

Belichtet man die stabile Säure nur an der Uviollampe, so ist es schwer, reine labile Säure zu gewinnen, man erhält neben stabiler Säure meist die Mischform, die bei 94—96° schmilzt, besonders aus Ligroin und aus verdünntem Alkohol. Diese krystallisiert in feinen, völlig einheitlich aussehenden Nadeln, zuweilen in derben rhombischen (?) Platten. Nur bei energischer Belichtung an der Quarzlampe — die Säure wurde in Benzollösung mindestens sechs Tage lang der Wirkung der ultravioletten Strahlen ausgesetzt —, entsteht die *allo*-Form in so reichlicher Menge, daß die Isolierung keine allzu großen Schwierigkeiten macht.

Man löst das Gemisch kalt in Petroläther und läßt die Lösung langsam verdunsten, wobei man zwei Arten von Krystallen beobachten kann: derbe, lange Nadeln oder größere zusammengewachsene Aggregate der stabilen Säure neben zahllosen sehr kleinen, fein ausgebildeten Plättchen, die bei ca. 117° schmelzen. Man trennt die beiden Säuren leicht durch Auslesen und krystallisiert die labile Säure nochmals aus Petroläther um, wobei man diamantglänzende, derbe, kleine Platten vom Schmp. 117.5—118° erhält, oder aus 50-prozentigem Alkohol, woraus schöne, große, breite Blätter erhalten werden.

Auch aus 50-prozentigem Alkohol gelingt die Trennung des bei etwa 94° schmelzenden belichteten Säuregemisches ganz gut. — Bei allmählichem Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich zunächst die stabile Form in langen Nadeln ab. Aus der abgegossenen Lösung folgt dann die bei 94°

¹⁾ C. r. 138, 985 [1904].

²⁾ B. 40, 1597 [1907]; 41, 5 [1908].

schmelzende Mischform in feinen Nadeln neben der in derben kleinen Platten krystallisierenden *allo*-Form, die sich leicht auslesen läßt und bei ca. 115° schmilzt, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol bei 117°. Das Trennungsverfahren mittels Petroläthers ist aber vorzuziehen, da aus Alkohol zu viel von der Mischform erhalten wird. Bei langsamem Verdunsten der kalten Petrolätherauszüge beobachtet man diese letztere seltener, wohl aber wenn man warme Lösungen der Mischform in diesem Lösungsmittel rasch erkalten läßt.

Die stabile Säure zeigt beim Schmelzen bzw. Abkühlen der Schmelze die Erscheinung der flüssigen Krystalle, wie übrigens auch schon Schroeter¹⁾ beobachtet bat, aber nicht ganz so schön wie die *p*-Methoxyzimtsäure. Die labile Säure verhält sich auch hier genau so, wie die *allo-p*-Methoxyzimtsäure²⁾, die liquokristalline Phase fällt fort.

Die *allo-p,β*-Dimethyl-zimtsäure löst sich in Benzol zu 11.8 % in Petroläther zu 0.45 % bei 20°.

0.1992 g Sbst.: 0.5471 g CO₂, 0.1263 g H₂O.
C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.00, H 6.82.
Gef. » 74.90, » 7.09.

Das Bariumsalz der Säure ist viel leichter löslich als das der stabilen Säure.

Ester und Amide der *p,β*-Dimethyl-zimtsäuren.

Der Methylester der stabilen Säure, mittels Dimethylsulfats hergestellt, krystallisiert leicht und bildet, aus verdünntem Aceton in der Kältemischung zur Ausscheidung gebracht, dünne farblose Blättchen vom Schmp. 45.0—45.5° (Schroeter 46°), der sich auch bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht mehr änderte. Der Siedepunkt lag unter 17 mm Druck bei 157°.

Der Methylester der labilen Säure blieb ölig und siedete unter 17 mm Druck bei 144—145°.

Das Amid der stabilen Säure bildet weiße, feinnadlige Krystalle, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 131—132° schmolzen. In letzterem Mittel löst es sich zu 0.5 %.

0.0967 g Sbst.: 8.05 ccm N (12°, 760 mm).
C₁₁H₁₃ON. Ber. N 8.00. Gef. N 8.3.

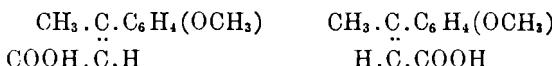
In Äther, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin fast unlöslich. Beim Belichten erhält man eine schwer trennbare Mischform, die bei etwa 76—77° schmilzt.

Das Amid der *allo-p,β*-Dimethyl-zimtsäure, aus der reinen Säure dargestellt, bildet lange, farblose Nadeln vom Schmp. 106° (aus

¹⁾ B. 41, 9 [1908]. ²⁾ Stoermer, B. 44, 656 [1911].

Ligroin) und ist in den genannten Lösungsmitteln leichter löslich, auch schon in heißem Wasser.

***o*-Methoxy- β -methyl-zimtsäure und ihre *allo* Form,**



Die Säure wurde in der bereits bekannten Weise dargestellt unter Verwendung von 15 g *o*-Methoxyacetophenon¹⁾, 18 g Bromessigsäure-methylester, 8 g Zink und 90 g Benzol oder von 75 g Keton, 107 g Bromessigester, 13 g Magnesium und 250 g Benzol und, nachdem die Reaktion vorüber war, noch einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Sodann wurde das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nimmt man nun die Wasserabspaltung aus dem entstandenen Hydracrylsäureester durch Destillation im Vakuum vor, so beobachtet man an dem *o*-Methoxy- β -methylzimtsäureester den unscharfen Sdp. 155—170° bei 13 mm Druck, was ungefähr dem Siedepunkt eines Gemisches von labilem und stabilem Ester entspricht, und die beim Verseifen des Esters erhaltene Säure fällt ölig aus und ist nur schwer zum Erstarren zu bringen. Es ist daher zweckmäßiger, zunächst die niedriger siedenden Anteile aus dem Rohprodukt der Reaktion durch Destillation im Vakuum zu entfernen, den Hydracrylsäureester zu verseifen und in die alkoholische Lösung der Oxysäure bis zur Sättigung Salzsäuregas einzuleiten. Der so gewonnene ungesättigte Ester siedet dann im Vakuum von etwa 170—175° bei 25 mm Druck und gibt bei der Verseifung meist sofort eine gut krystallisierte Säure.

Die so gewonnene *o*-Methoxy- β -methyl-zimtsäure ist recht schwer in Petroläther löslich (1.1 %), reichlich in Benzol (10 %) und lässt sich aus Ligroin umkrystallisieren (Schmp. 96.5°); sie ist ferner leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, schwer in heißem Wasser.

0.1515 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.0854 g H₂O.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 68.7, H 6.20.
 Gef. C 69.0, H 6.21.

Wie erwähnt, entsteht zuweilen bei der Synthese nur eine schwer erstarrende Säure, deren Schmelzpunkt meist nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei ca. 76° gefunden wurde. Sie stellt die Mischform der beiden Stereoisomeren dar und wurde von uns anfangs für die labile Form gehalten. Neben ihr wurde auch noch eine zweite Misch-

¹⁾ Dargestellt nach Fries, B. 43, 215 [1910].

form vom Schmp. 83—84° erhalten, die zu Drusen vereinigte Nadeln bildet, während die Säure vom Schmp. 96.5° zu federartigen Gebilden vereinigte, rhombische (?) Täfelchen erkennen lässt. Die Trennung in die beiden Komponenten gelingt recht schwer, am ehesten noch mittels Petroläthers oder Ligroins nach dem bei der *p*,*β*-Dimethylzimtsäure geschilderten Verfahren.

Setzt man die stabile, bei 96.5° schmelzende Säure in Benzol-Lösung längere Zeit der Wirkung der Strahlen der Uviollampe aus, so erhält man nach 1—2-wöchiger Belichtung meist nur die Mischform vom Schmp. 76°. Wird diese noch zwei Wochen weiter belichtet, so bleibt beim Ausziehen des Benzol-Rückstandes mit kaltem Ligroin eine Säure zurück, die nach nochmaligem Umkristallisieren daraus bei 123—124° schmilzt und die labile *o*-Methoxy-*β*-methyl-zimtsäure darstellt. Sie ist identisch mit der aus 4-Methylcumarin bzw. *β*-Methylcumarinsäure durch Methylieren erhaltenen *β*-Methylcumarino-methyläthersäure (vergl. Einleitung).

Die Säure ist in Äther und Schwefelkohlenstoff viel schwerer löslich als die stabile, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Sie hinterbleibt aus diesen Lösungsmitteln beim Verdunsten sofort krystallin, während die stabile ölig zurückbleibt und erst beim Reiben oder Impfen erstarrt. Außer aus Ligroin lässt sie sich auch aus heißem Wasser umkristallisieren, worin sie sehr schwer löslich ist.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in absolutem Alkohol: 0.2777 g Sbst.: Siedepunkterhöhung 0.15°, Lösungsmittel 10.835 g.

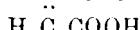
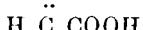
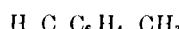
Mol.-Gew. Ber. 192. Gef. 199.9.

Die Analysenzahlen sind leider verloren gegangen.

Die Löslichkeit der Säure in Benzol beträgt 8.2 %, die in Petroläther 0.09 % bei 21°.

Der stabile *o*-Methoxy-*β*-methyl-zimtsäure-methylester siedet bei 26 mm Druck bei 172—173°, der labile Ester bei 25 mm Druck bei 157.5—158.5°. Die spektrochemischen Daten sind bereits durch Hrn. v. Auwers¹⁾ mitgeteilt.

p-Methyl-zimtsäure und *allo*-*o*-Methyl-zimtsäure,



Zum Vergleich, ob auch andere, nicht in der Seitenkette methylierte Zimtsäuren Mischkrystalle bilden, wurde noch die *p*-Methyl-zimtsäure untersucht, die bereits durch die Arbeiten von Hanzlick und Bianchin²⁾, sowie von Kröber³⁾ bekannt geworden ist. Ihre

¹⁾ A. 413, 277 [1916]. ²⁾ B. 32, 1285 [1899]. ³⁾ B. 23, 1033 [1890].

Darstellung bereitet nach den Angaben dieser Autoren keine Schwierigkeiten. Sie schmolz, wie angegeben, bei 198—199°, bildet große farblose Krystalschuppen oder Nadeln und ist in Ligroin oder Petroläther so gut wie unlöslich. Sie läßt sich aus heißem Benzol gut umkristallisieren, worin sie bei 19° zu 0.27 % löslich ist, ebenso aus heißem Wasser; ziemlich schwer löslich ist sie in Schwefelkohlenstoff.

Bei der Belichtung der freien Säure mit ultraviolettem Licht wurde eine ziemlich starke Verharzung beobachtet, weswegen wäßrige Lösungen des Natriumsalzes der Bestrahlung unterworfen wurden, wobei dieser Übelstand sehr zurückging. Das Natriumsalz ist allerdings ziemlich schwer löslich in Wasser, weswegen nicht allzu große Mengen auf einmal belichtet werden können. Sehr schwer löslich ist das Salz in Natronlauge.

15 g Säure wurden in 37 ccm 10-prozentiger Natronlauge unter Zusatz von 190 ccm Wasser gelöst und diese Lösung in 5 Quarzgläsern vier Tage an der Quarzlampe belichtet. Danach wurde die Lösung von einer Ausscheidung abfiltriert, angesäuert und die ausgefällte Säure abgenutscht und getrocknet. Aus der wäßrigen Lösung wird durch Ausäthern bereits etwas labile Säure gewonnen, die überhaupt auch durch Ausziehen der abgenutzten festen Säure mit heißem Wasser isoliert werden kann. Bequemer aber ist es, die getrocknete Säure mit 100 ccm Benzol kalt auszuziehen, wobei der größte Teil (11 g) in Lösung geht, während 3 g stabiler Säure, die in kaltem Benzol schwer löslich ist, zurückbleibt. Der Benzol-Auszug hinterbleibt klebrig und wird gereinigt durch Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin und nochmaliges Umlösen aus Benzol und Petroläther. Rohausbeute ca. 60%.

Die *allo-p*-Methylzimtsäure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und läßt sich aus verdünntem Methylalkohol oder einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkristallisieren oder auch aus Ligroin, und bildet so entweder glänzende Blättchen oder büschelförmige, derbe Nadeln vom Schmp. 75—76°. Sie löst sich in Benzol zu 7.7 %, in Petroläther vom Sdp. 30—50° zu 3.7 %, beides bei 19°. Die Säure lagert sich sehr leicht in die stabile Form um; schon nach halbstündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure beginnt die dabei anfangs geschmolzene Säure fest zu werden und nach etwa einer Stunde ist alles kristallinisch erstarrt und nahezu reine hochschmelzende Säure geworden.

Die *allo*-Säure bildet im Gegensatz zur stabilen Form leicht ein saures Anilinsalz, wenn man sie in Benzol löst und mit wenig überschüssigem Anilin versetzt. Reiben mit einem Glasstab und Zusatz von etwas Petroläther begünstigt die Ausscheidung. Das Salz bildet, aus Aceton oder verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, feine wollige, verfilzte Nadeln vom Schmp. 86—87°.

0.0902 g Sbst.: 2.5 ccm N (23°, 753 mm).

$(C_{10}H_{10}O_2)_2 C_6H_7N$. Ber. N 3.35. Gef. N 3.17.

Die Esterifizierung der Säuren wurde in der üblichen Weise in alkalischer Lösung mit Hilfe von Dimethylsulfat ausgeführt, doch ist bei der *allo*-Säure hier besonders darauf zu achten, daß während des Erwärmens die Lösung niemals sauer wird, weil sonst der labile flüssige Ester leicht in den starren stabilen übergeht.

Der stabile Ester krystallisiert sehr leicht, schmilzt bei 57—58° und siedet unter 32 mm Druck bei 164—165°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine Nadeln.

Der labile Ester ist flüssig und siedet unter 23 mm Druck bei 141—142°.

Die Amide der beiden Säuren wurden in der üblichen Weise in ätherischer Lösung mittels Phosphorpentachlorids und Eintragen in gekühltes Ammoniak dargestellt, das *allo*-Amid außerdem durch Belichten des stabilen Amids.

Das stabile *p*-Methyl-zimtsäureamid ist ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Benzol, kaum in Ligroin. — Es bildet aus Chloroform umkrystallisiert schöne, weiße Blättchen vom Schmp. 189—190°. In Benzol löst es sich zu 0.1 % bei 19°.

0.1525 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.40.

Das labile *p*-Methyl-zimtsäureamid, durch Belichten aus dem stabilen hergestellt und mit Hilfe von Benzol davon getrennt, ist sehr leicht löslich in Alkohol und kann aus wenig heißem Benzol oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Es bildet feine, weiße Nadeln vom Schmp. 116—116.5° und ist völlig identisch mit dem direkt aus *allo*-Säure dargestellten Amid. In Benzol löst es sich zu 5.8 % bei 19°.

0.1135 g Sbst.: 8.2 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.61.

Rostock, Mai 1917.