

Beide Säuren reduciren in Sodalösung Kaliumpermanganat unter Bildung von Bittermandelöl. Die Spaltung findet also an der dem Phenyl nächstliegenden doppelten Bindung statt. Beim trocknen Erhitzen entwickeln beide Säuren Kohlensäure.

Behufs Umlagerung der Allosäure in die gewöhnliche wurde die erstere im Oelbade  $\frac{1}{2}$  Stunde zwischen  $195-205^{\circ}$  erhitzt, wobei eben schwache Kohlensäureabspaltung eintrat. Aus der in Benzol gelösten Schmelze liess sich leicht etwas (ca. 10 pCt.) gewöhnliche Cinnamylidenessigsäure isoliren, der Rest war etwas verschmiert. Die Umlagerung in der Hitze verlief also wenig günstig.

Ich habe sie bisher nicht wiederholt, weil ich zunächst fand, dass die Umlagerung sich durch Kochen mit Jod in Benzollösung erreichen lässt. 1 g Säure, 0.25 g Jod und 25 ccm Benzol wurden  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade gekocht, das Benzol wegdestillirt, der grösste Theil des Jods aus der trocknen Substanz auf dem Wasserbade abgetrieben und aus Benzol umkrystallisirt. Die Schwerlöslichkeit in Benzol, Krystallform (Blättchen) und Schmelzpunkt ( $165^{\circ}$ ) liessen sofort erkennen, dass die Umlagerung in die gewöhnliche Säure ziemlich vollständig erfolgt war.

Eine quantitative Umlagerung der Allocinnamylidenessigsäure in die gewöhnliche Cinnamylidenessigsäure erreicht man momentan, wenn man die Benzollösung der Allosäure mit etwas Jod versetzt scharfem Sommersonnenlicht aussetzt. Das Nöthige hierüber habe ich in der folgenden Abhandlung zusammengestellt.

#### 294. C. Liebermann: Ueber die Umlagerung der Allofurfurakrylsäure und Allocinnamylidenessigsäure im Sonnenlicht.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juni vom Verfasser.)

Ueber das Verhalten der Allofurfurakrylsäure (Schmp.  $103^{\circ}$ ) im Sonnenlicht musste ich mir in meiner letzten Abhandlung über die Allofurfurakrylsäure <sup>1)</sup> noch weitere Mittheilung vorbehalten <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 133.

<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch die Krystallmessungen der Allofurfurakrylsäure (Schmp.  $103^{\circ}$ ), welche Hr. Privatdocent Dr. A. Fock für mich auszuführen die Güte hatte, nachtragen.

Allofurfurakrylsäure (Schmp.  $103^{\circ}$ ).

Krystallsystem: monoklin, holoëdrisch.

$$a : b : c = 0.7011 : 1 : 0.7933.$$

$$\beta = 49^{\circ}24\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $b = \{010\} \infty P \infty$ ,  $c = \{001\} 0P$ ,

$m = \{110\} \infty P$ ,  $q = \{011\} P \infty$ .

Es hat sich jetzt ergeben, dass die Umlagerung der in Benzol gelösten Allofurfurakrylsäure (Schmp. 103°) zu gewöhnlicher Furfurakrylsäure (Schmp. 141°) im directen Sonnenlicht thatsächlich erfolgt, aber doch so langsam, dass sie selbst nach 14 tägiger bis 4 wöchentlicher directer Belichtung im Frühjahr noch recht unvollständig ist. Die Furfurakrylsäure (141°) wird daher hierbei nur schwer rein und mit mangelhafter Ausbeute erhalten. Es gelang mir aber, eine Abänderung dieses Verfahrens zu finden, bei welcher diese Umlagerung schnell und glatt erfolgt. Es genügt dafür, der Lösung der Allosäure in Benzol eine kleine Menge Jod zuzufügen. Folgende Verhältnisse erwiesen sich für die directe Beobachtung günstig. 0.8 g fein gepulverte Allofurfurakrylsäure werden durch Schütteln in 10 ccm kaltem Benzol gelöst, und etwa 0.05 — 0.08 g Jod in möglichst wenig Benzol gelöst, zugefügt.

Setzt man das Ganze in einem Glasgefäß dem directen Sonnenlicht aus, so erfolgt alsbald — in einem am 19. April Mittags angestellten Versuche nach  $\frac{1}{2}$  Stunde — plötzliche Ausscheidung schöner

Die farblosen Krystalle sind theils kurz prismatisch nach der Vertikalaxe, theils dick tafelförmig nach dem 2. Pinakoïd  $\{010\}$  und zeigen Dimensionen bis zu 4 mm. Von den angegebenen Formen herrschen gewöhnlich die beiden Pinakoïde  $\{010\}$  und  $\{001\}$  vor, bisweilen erreicht aber auch eine der Flächen des Prismas 3. Art  $\{110\}$  die gleiche Ausdehnung. Das Prisma erster Art erscheint nur selten und untergeordnet. Ausser den angegebenen Formen macht sich noch ein Prisma 4. Art  $[\{\bar{1}11\}_2]$  bemerkbar, die Flächen desselben zeigen indessen eine derartige Rundung, dass eine sichere Bestimmung unmöglich wird.

Die einzelnen Krystallflächen erscheinen fast ohne Ausnahme gebrochen und geben daher mehrfache Spiegelbilder.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10) = 56^{\circ} 4'$		—
$m : c = (110) : (001) = 54^{\circ} 57'$		—
$q : c = (011) : (001) = 31^{\circ} 4'$		—
$q : m = (011) : (110) = 42^{\circ} 20'$		42° 43'
$q : m = (011) : (\bar{1}10) = 75^{\circ} 50'$		75° 33 $\frac{1}{2}'$ .

Spaltbarkeit ziemlich deutlich nach dem 3. Pinakoïd  $\{001\}$ . Ebene der optischen Axen = 2. Pinakoïd  $\{010\}$ .

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf dem 2. Pinakoïd  $\{010\}$  ca. 22 $\frac{1}{2}^{\circ}$ . gegen die Axe a im stumpfen Winkel  $\beta$  geneigt.

Durch eine Platte nach dem 3. Pinakoïd  $\{001\}$  tritt eine optische Axe geneigt aus.

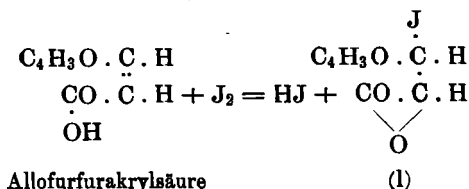
irisirender Krystalle, von denen der Gefässinhalt ganz erstarrt erscheint. Dieselben erwiesen sich, abfiltrirt und aus wenig Benzol umkrystallisirt als vollständig jodfrei und als reine Furfurakrylsäure Schmp. 141°. Die jodhaltigen Mutterlaugen von Neuem exponirt geben spärlichere neue Ausscheidungen. Die Schnelligkeit und relative Menge der Umlagerung hängt ganz von der Stärke des Sonnenlichts ab. Bisweilen verläuft sie schon nach 5 Minuten. Bei einem derartigen, am 22. April Mittags vorgenommenen Versuche betrug die directe Ausscheidung nach 15 Minuten 73 pCt. der angewandten Allosäure an Furfurakrylsäure; aber auch die Mutterlauge enthielt bereits die umgelagerte Säure, sodass an letzterer im Ganzen 90 pCt. der angewandten Allosäure zurückerhalten wurden. Die Umlagerung ist also so gut wie quantitativ.

Dass es lediglich das Sonnenlicht ist, das in Verbindung mit dem Jod die Umlagerung bewirkt, ergiebt sich daraus, dass die gleiche Lösung im Dunkeln aufbewahrt, auch nach 48 Stunden nichts abschied, selbst nicht als man sie — um einem etwaigen Einwand bezüglich der Wärmewirkung durch das Sonnenlicht zu begegnen — noch 1/2 Stunde auf 30° erwärmte. Dieselbe Lösung erstarrte dann, in das Sonnenlicht gestellt, in kürzester Zeit.

Auerlicht zeigte nach 6 Stunden keine umlagernde Wirkung, wogegen elektrisches Bogenlicht eine Umlagerung, aber nach 5 bis 6 Stunden nur von 33 pCt. der angewandten Allosäure hervorrief.

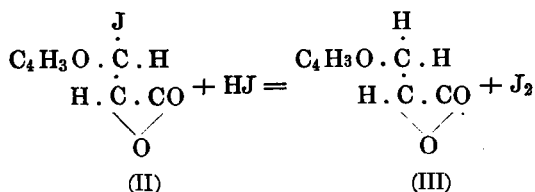
Die Wirkung des Jods ist eine direct chemische; denn als eine jodfreie kaltgesättigte Benzollösung der Allofurfurakrylsäure, die sich in einem hermetisch zugeschmolzenen Glasröhrchen befand, unter einer Lösung von Jod in Benzol in das Sonnenlicht gestellt wurde, erfolgte keinerlei Veränderung.

Die umlagernde Wirkung, welche das Jod im Verein mit dem Sonnenlicht ausübt, liesse sich im Sinne von Wislicenus' Theorie, ganz ähnlich wie ich dies schon für die Umlagerung von Allosäuren in die beständigeren Stereoisomeren beim Erhitzen<sup>1)</sup> versucht habe, nach folgenden Reaktionsgleichungen erklären, worin die Schemata I, II und III hypothetischen Zwischenformen angehören:

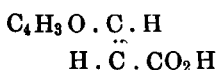


<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2513.

hieraus durch Drehung (II) und



und endlich unter Wiederherstellung der Carboxylgruppe



i. e. Furfurakrylsäure als Endproduct.

Auch die Umlagerungsfähigkeit der Allozimmtsäure (Schmp. 68°) durch directes Sonnenlicht wird durch gleichzeitig gelöstes Jod gefördert. Aber keineswegs in einem mit dem der Allofurfurakrylsäure vergleichbaren Maassstabe. Eine benzolische Allozimmtsäure-Jodlösung derselben Concentration wie oben wurde am 20. April exponirt und erstarrte am 1. Mai (nach 12 Tagen) plötzlich unter Abscheidung von 70 pCt. Zimmtsäure. Allerdings hatte im Vorjahr eine gleiche Allozimmtsäurelösung ohne Jodzusatz an demselben Orte vom Mai bis October (5 Monate) bis zur freiwilligen Ausscheidung und zwar von nur 40 pCt. Zimmtsäure gebraucht.

Geradezu überraschend gestaltet sich aber die Umlagerung durch die combinirte Wirkung des Jods und des Sonnenlichts bei der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Allocinnamylidenessigsäure. Auch hier ist wie in allen früheren Fällen die neue, bei 138° schmelzende Allosäure in Benzol viel leichter löslich als die schon früher bekannte Cinnamylidenakrylsäure (Schmp. 165°).

Hier ging die Allosäure (0.6 g), welche mit 0.1 g Jod in 12 ccm Benzol gelöst war (nahezu kalt gesättigte Lösung), im Mai zur Mittagszeit in directes Sonnenlicht gesetzt, in einer Minute in einen Krystallbrei der umgelagerten Säure (Schmp. 165°) über, von der 0.55 g (92 pCt.) direct ausgeschieden waren, während der Rest sich gleichfalls umgewandelt in der Lösung vorfand. Aber auch weit kleinere Mengen Jod erfüllen den Zweck, wenn auch etwas langsamer, noch sehr gut. Bei einem derartigen Versuch, bei welchem nur 3 pCt. der Allocinnamylidenessigsäure an Jod zur Verwendung kamen, fand die Umlagerung nach 3 Minuten statt und ergab eine directe Ausscheidung von 80 pCt. an umgelagerter Säure, während zugleich die in Lösung befindliche Säure so gut wie umgelagert war. Die geringe hier benutzte Jodmenge weist deutlich darauf hin, dass der Process, wie es auch die obigen Gleichungen verlangen, zu den sogenannten katalytischen gehört.

Diese Versuche habe ich im Mai und Juni zu wiederholten Malen immer mit demselben Erfolge ausgeführt. Sie eignen sich, sobald man über scharfes directes Sonnenlicht verfügt, ausgezeichnet zu einem Vorlesungsversuch, um die eigenthümliche Umlagerung bei Stereoisomeren zu illustriren. Es scheint mir aber auch sehr wohl möglich, dass sie auch für die Photographie, speciell aber für die Messung der wechselnden Intensität des Sonnenlichts von Werth sein könnten, in welcher Richtung ich demnächst einige eingehendere Versuche anzustellen beabsichtige.

Diese, von allen mir begegneten am leichtesten umlagerbare Allosäure reagirt übrigens auch schon gegen schwächere Lichtquellen als das directe Sonnenlicht. Nach einigen vorläufigen Versuchen gebrauchten die obigen Lösungen zu der am Erstarren erkennbaren Umlagerung:

- im zerstreuten Tageslicht 15—25 Minuten,
- im elektrischen Bogenlicht (10 Amp.) bei 1.4 dm Abstand unter einem Winkel von  $45^{\circ}$  belichtet 10 Minuten,
- im Magnesiumlicht (500 Kerzen) bei demselben Abstand 15—20 Min.
- im Auerlicht 1.4 dm Abstand 35 Min.

In gutem directen Sonnenlicht trat die Wirkung auch ohne Jod in der Benzollösung nach einigen Tagen ein. Im Dunkeln gab dagegen die Benzoljodlösung erst nach etwa 6 Tagen eine minimale Umlagerung.

Nach diesen Befunden an der Allozimmt-, Allofurfurakryl- und Allocinnamylidenessigsäure kann die Umlagerung aromatischer Allosäuren durch das Sonnenlicht in die beständigeren Stereoisomeren wohl als eine allgemeinere Gruppenreaction der aromatischen Allosäuren angesehen werden.

Die Anstellung entsprechender Versuche mit den aliphatischen ungesättigten Säuren scheint hiernach angezeigt. Bisher habe ich nur einige Glieder der Oelsäurereihe, speciell Kroton-,  $\alpha$ -Chlorkroton-, Tiglin-, Oel-, Eruka- und Brassidinsäure in Benzoljodlösung gegen Sonnenlicht, insofern aber mit negativem Resultat untersucht, als jedenfalls eine Umlagerung in kurzer Zeit nicht erfolgt. Diese Säuren sind indess nur zum kleinsten Theil Allosäuren. Gespannt bin ich vor Allem auf das Verhalten der Angelikasäure, welches vielleicht die Ursache des eigenthümlichen Verhaltens erkennen lassen wird, das Wislicenus (Ann. d. Chem. 272, 1) bei den Bromiden der Angelika- und Tiglinsäure beobachtet hat.

Der Gedanke lag nahe, auch andere ihrem Verlauf nach bekannte Umlagerungen organischer Substanzen am Licht auf eine etwaige Beschleunigung durch Jodzusatz zur Lösung in Benzol zu prüfen. Doch habe ich bisher in diesen Fällen eine begünstigende Wirkung des Jodzusatzes weder bei dem Uebergang des Anthracens in Para-

anthracen, noch bei der des Zimmtsäureesters in Polyzimmtsäureester beobachten können. Die Benzoljodlösung des Thymochinons ging am Licht nicht in Polythymochinon über, und auch eine Umwandlung des Opianoximsäureanhydrids gelang durch Belichtung der mit Jod versetzten Lösung nicht.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

295. E. Welander: Ueber Undekanon- und Undekanoxim-  
säure<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Zur Darstellung von Undekolsäure aus Undecylensäuredibromid schreibt Krafft<sup>2)</sup> vor, das letztere mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 180° zu erhitzen. Ich habe gefunden, dass sich die Undekolsäure in, namentlich für grössere Mengen, viel weniger umständlicher Weise, durch zehnstündiges Erhitzen des Undecylensäuredibromids mit der 8fachen Menge höchst concentrirter wässriger Kalilösung im offenen Gefäss und im Oelbade bei 180° gewinnen lässt. Die Ausbeute ist dabei so gut wie quantitativ und die Säure leicht rein zu gewinnen<sup>3)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}O_2$ .

Procente: C 72.52, H 9.88.

Gef. » » 72.14, » 10.01.

Undekolsäureäthylester,  $C_{11}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$ , durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellt, bildet ein Oel, welches unter 49 mm Druck bei 197° siedet.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{22}O_2$ .

Procente: C 74.29, H 10.48.

Gef. » » 74.10, » 10.19.

Die alkoholische Lösung des Esters giebt weder mit ammoniakalischer Silber- noch mit der gleichen Kupferchloridlösung Nieder-

<sup>1)</sup> Zu dieser kurzen Notiz veranlasst mich eine Erkrankung, welche mich vorübergehend an der Fortsetzung der begonnenen Arbeit verhindert.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 1414.

<sup>3)</sup> Auch die Ricinestearolsäure lässt sich, wie Dr. Goldsobel in meinem Laboratorium gefunden hat, in ähnlicher Weise, durch 4—5stündiges Kochen von 1 Th. Ricinusölsäuredibromid mit 1.3—1.5 Th. festem Aetzalkali und 1.25 Th. Wasser darstellen. Nach dem Zersetzen der Seife durch verdünnte Schwefelsäure scheidet sich die Ricinestearolsäure als Oel ab, das aber bald erstarrt und durch Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Ausbeute: 150 g Ricinestearolsäure aus 500 g Ricinölsäuredibromid.