

In jüngster Zeit sind mir mehrere Substanzen begegnet, welche in der Hitze bei Atmosphärendruck einen zweiten Schmelzpunkt nicht haben, weil sie vor dem völligen zweiten Schmelzen im krystallinisch-flüssigen Zustand sublimieren:

Dinitrodibenzal-*p*-phenylendiamin, Äthylcarbonat und Benzoat des Phenolazo-zimtsäure-äthylesters.

Verreibt man einige Krystalle des Nitrobenzalphenylendiamins zwischen zwei Deckgläschen und erhitzt über dem Gebläse, so entsteht die enantiotrop krystallinisch-flüssige Phase, und diese sublimiert dann von dem unteren heißeren nach dem oberen kühleren Deckglase, ohne selbst bei raschem und starkem Erhitzen amorph-flüssig zu werden. Nur Zersetzung und Bräunung tritt ein. Man kann zeigen, daß der gesuchte Klärungspunkt erreicht wird, wenn man die Substanz unter erhöhtem Druck erhitzt. Man füllt zu diesem Zweck die Schicht zwischen den Deckgläschen ganz mit geschmolzener und wiedererstarteter Substanz an und erhitzt einen in der Mitte liegenden Teil, der nun leicht vom krystallinisch-flüssigen in den amorph-flüssigen Zustand übergeht, weil er sich gleichsam im geschlossenen Gefäß unter dem Druck des eigenen Dampfes befindet. Andere Verbindungen, wie Bis-*p*-methylbenzal-phenylendiamin, Dianisalphenylendiamin und *p*-Nitrobenzal-*p*-aminobenzoesäure sublimieren aus dem krystallinisch-flüssigen Zustand und schmelzen ohne Druckerhöhung bei stärkerem Erhitzen zur amorphen Flüssigkeit. Bei *p*-Methylbenzal-*p*-aminobenzoesäure läßt sich das Sublimieren sowohl aus dem krystallinisch-festen, als auch aus dem krystallinisch-flüssigen Zustand demonstrieren.

Auf diesem Gebiete besteht, wie auf allen anderen, kein wesentlicher Unterschied zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand.

655. H. Rupe und E. Busolt: β -Phenyl-zimtsäure (β,β -Diphenylacrylsäure).

(Eingegangen am 4. November 1907.)

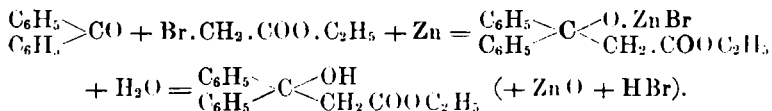
β -Phenyl-zimtsäure ist bisher nur von Kohler und Johnstin¹⁾ dargestellt worden auf einem Wege, der zwar theoretisch recht interessant, praktisch aber wenig bequem und ausgiebig ist, durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf α -Bromzimtsäureester (daneben bildet sich noch Diphenylbrompropiophenon und Benzoesäure).

¹⁾ Kohler und Johnstin, Amer. Chem. Journ. **33**, 35; Chem. Zentralbl. **1905**, I, 525.

Da wir größere Mengen der Säure für optische Zwecke nötig hatten, so haben wir eine einfache Herstellungsweise für sie ausgearbeitet; wir teilen diese jetzt schon mit, da die Untersuchung der Säure auch nach anderer Richtung hin interessant zu sein scheint und wir uns die ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes sichern möchten.

Zur Gewinnung der β -Phenylzimsäure versuchten wir zuerst, Benzophenon mit Malonsäure zu kondensieren mit Hilfe von Essigsäureanhydrid, Eisessig, Pyridin, Chlorzink, Kaliumbisulfat usw. Keine dieser Methoden führte zum Ziele. Endlich ließ sich die Synthese einfach und bequem bewerkstelligen durch Anlagerung von Bromessigester an Benzophenon bei Gegenwart von Zink. Die bei dieser Reaktion zuerst entstehende Oxysäure (β -Oxy- β -phenylhydrozimsäure) war gegen alle Erwartung sehr beständig; sie konnte, ohne daß Wasser abgespalten wurde, unter gewöhnlichem Drucke destilliert werden¹⁾. Erst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich die gesuchte ungesättigte Säure.

Äthylester der β -Oxy- β -phenylhydrozimsäure.



Zu einer Lösung von 18,2 g Benzophenon und 20 g Bromessigsäureäthylester in 90 ccm natriumtrocknem Benzol werden 8 g Zink gegeben, dann wird in einem mit gut wirkendem Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis eine heftige Reaktion einsetzt, worauf sofort durch Eintauchen in Eiswasser gekühlt werden muß. Doch hat man dafür Sorge zu tragen, daß die Reaktion nicht zu stark gedämpft wird, sie soll immer in flottem Gange bleiben. Schließlich wird noch $\frac{3}{4}$ Stunden im Kochen gehalten. Dann wird wie gewöhnlich mit eisgekühlter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Benzolschicht abgehoben, nochmals mit verdünnter Säure durchgeschüttelt und in einer flachen Schale zum Verdunsten hingestellt.

Der Ester krystallisiert in weißen Nadeln aus, durch Aufstreichen auf porösen Ton wird er von öligen Verunreinigungen befreit. Man

¹⁾ Interessant ist, welchen Einfluß Phenyl- und Methylgruppe auf die Beständigkeit der Oxysäure haben. Während bei der Einwirkung von Bromessigester auf Benzophenon die zuerst entstehende Oxysäure sehr beständig ist, erhält man bei der Kondensation mit Acetophenon die Oxysäure überhaupt nicht, sondern sogleich die β -Methylzimsäure. Schröter (diese Berichte **37**, 1090 [1904] und **40**, 1589 [1907]) stellt diese Säure mit wenig befriedigender Ausbeute unter Verwendung von Jodessigsäureester dar. Wir erhielten sie bequem genau nach dem oben beschriebenen Verfahren mit Bromessigester in einer Ausbeute von 90 % der Theorie.

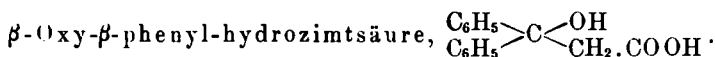
krystallisiert am besten aus Alkohol unter Zusatz von Wasser um, aus verdünnteren Lösungen scheidet sich der Körper bei längerem Stehen oft in Form zollanger, glasklarer Prismen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 87°.

0.1100 g Sbst.: 0.3036 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 0.3072 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₃. Ber. C 75.55, H 6.66.
Gef. » 75.28, 75.31, » 6.72, 6.48.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser. Sie läßt sich unter gewöhnlichem Drucke ohne Zersetzung destillieren; in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit moosgrüner Farbe auf, beim Erwärmen wird diese Lösung rotbraun.

Die Ausbeute beträgt etwa 95 % vom angewandten Benzophenon.



Kocht man den Ester mit 25-prozentiger methylalkoholischer Kalilauge, so tritt nach kurzem Erwärmen eine lebhaftere Reaktion ein, doch muß man, um eine vollständige Verseifung zu erzielen, noch etwa 24 Stunden im ruhigen Sieden erhalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure wird zuerst der Alkohol verjagt, dann entfernt man durch Ausschütteln mit Äther einige Schmierer und fällt schließlich die Säure mit Salzsäure aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet sie perlmutterglänzende Nadelchen, die bei 212° schmelzen. Ausbeute 70 % der Theorie.

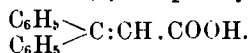
0.0524 g Sbst.: 0.1436 g CO₂, 0.0270 g H₂O. — 0.0590 g Sbst.: 0.1606 g CO₂, 0.0328 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.38, H 5.78.
Gef. » 74.63, 74.23, » 5.72, 6.10.

Titration: 0.1026 g Sbst. verbrauchten 4.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.
Ber. 4.39 ccm.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, etwas in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser, schwer löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin.

β -Phenyl-zimtsäure (β,β -Diphenyl-acrylsäure),



24.2 g der Oxysäure werden mit 15.3 g (1½ Mol.-Gew.) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid übergossen, unter Zusatz von fein pulverisiertem, trockenem Natriumacetat. Alsbald erfolgt eine lebhaftere

Reaktion, hört sie auf, so wird noch 3 Stunden lang gekocht. Anhydrid und Essigsäure werden durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser verjagt, nach dem Erkalten scheidet sich die neue Verbindung in braunen Krystallen ab. Zur Reinigung werden sie in Soda gelöst und mit Tierkohle gekocht, die nach dem Ansäuern in weißen Flocken ausfallende Substanz wird dann noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die β -Phenylzimtsäure bildet flimmernde, weiße Krystallblättchen vom Schmp. 162° (Köhler und Johnston fanden 155°).

0.1160 g Sbst.: 0.3410 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.1440 g Sbst.: 0.4240 g CO_2 , 0.0664 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 80.35, H 5.35.

Gef. » 80.17, 80.27, » 5.51, 5.08.

Titration: 0.1210 g Sbst. verbrauchten 5.30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Ber. 5.39 ccm.

Die β -Phenylzimtsäure kann unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destilliert werden, unter dem Einfluß von Brom oder Bromwasserstoff scheint sie aber leicht die Carboxylgruppe zu verlieren. Die Säure ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol leicht löslich, sie löst sich wenig in heißem Wasser und sehr schwer in kaltem Wasser, und in Benzol.

Löst man die Säure in Ammoniak und dampft etwas ein, so scheidet sich das in Wasser ziemlich schwer lösliche Ammoniumsalz in weißen, zu Büscheln oder Pinseln vereinigten Nadelchen aus; aus Wasser umkrystallisiert, bildet das Salz weiße Nadelchen. Aus einer Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Chlorcalcium das Calciumsalz in weißen Nadeln, durch Bariumchlorid das Bariumsalz amorph und durch Chlormagnesium das ziemlich leicht lösliche Magnesiumsalz krystallinisch ausgefällt.

Oxydation der β -Phenylzimtsäure. 2 g der Säure wurden in Sodalösung mit 4-prozentiger Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Es entsteht dabei in theoretischer Ausbeute Benzophenon, das mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das Keton zeigte sogleich nach dem Erstarren den Schmp. 46° , sein Oxim besaß alle Eigenschaften des Benzophenonoxims.

Basel. Universitätslaboratorium II.