

o-Brom-anisol (bequem aus *o*-Anisidin darstellbar) ergab nach 4-stündigem Kochen 67.8 % an reinem *o*-Bromphenol, so daß dies rein bisher immer noch schwer zugängliche Phenol nunmehr leicht zu gewinnen ist.

Anissäure wird ebenfalls leicht in *p*-Oxybenzoesäure übergeführt. 5 g in 50 ccm Eisessig mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure gekocht, ergaben nach 2 Stunden 48 % der Oxysäure, die durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser von dem Methyläther getrennt wurde.

Vanillin, in derselben Weise behandelt, liefert nach 2 Stunden 38 % Ausbeute an Protocatechualdehyd vom Schmp. 149°, der vom Vanillin durch Toluol getrennt werden kann.

p-Anisyl-phenyl-propylen¹⁾, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$, (5 g) in 20 g Eisessig mit soviel Bromwasserstoffsäure versetzt, daß keine Fällung eintrat, und 4 Stunden erhitzt, ergab 1.5 g öliges Oxydiphenylpropylen, das durch Methylieren sofort wieder den krystallisierten Methyläther vom Schmp. 54° zurück lieferte.

Ein Dianisyl-äthylen, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CH}_2$, verschmierte indessen bei dem Versuche, es zu verseifen.

Aus diesen Versuchen, die sich gewiß noch in mancher Hinsicht verbessern lassen werden, geht zur Genüge hervor, daß Bromwasserstoff-Eisessig häufig ein gutes Entalkylierungsmittel darstellen dürfte; doch sei ausdrücklich bemerkt, daß mit Bromwasserstoffgas gesättigter Eisessig durchaus nicht so günstig wirkt, wie die genannte Mischung. Es ist in mehreren Fällen festgestellt worden, daß eine solche Lösung fast nicht oder in viel geringerem Grade entalkylierend wirkte.

Rostock, im Januar 1908.

59. R. Stoermer und E. Friderici: Über stereoisomere β -Arylzimtsäuren.

I. Phenyl-methyläther-cumarsäure und -cumarinsäure.

(III. Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock über geometrisch-isomere Derivate des Diphenyläthylens.)

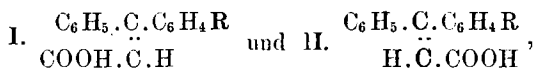
(Eingegangen am 29. Januar 1908.)

In den beiden ersten Mitteilungen über geometrisch-isomere Derivate des Diphenyläthylens²⁾ ist über eine Reihe von stereoisomeren Halogenderivaten des monosubstituierten Diphenyläthylens berichtet worden, die bald durch weitere Mitteilungen vervollständigt werden wird. Die

¹⁾ Diese Berichte 37, 228 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 4163 [1904] und Ann. d. Chem. 342, 1 [1905].

in jüngster Zeit erschienenen Abhandlungen von Schroeter¹⁾ über β -Alkylzimtsäuren, sowie von Rupe und Busolt²⁾ über β -Phenylzimtsäure veranlassen uns, über eine Arbeit zu berichten, die sich aufs engste an die eingangs angeführten älteren Mitteilungen anschließt insofern, als darin die Derivate der *gem*-Diphenyläthylen-carbonsäuren behandelt werden, welche auch experimentell den genannten Halogenderivaten nahestehen. Es war, nachdem diese letzteren aufgefunden waren, vorauszusehen, daß auch die Carbonsäuren des *gem*-Diphenyläthylens in stereoisomeren Formen auftreten würden, entsprechend den Konfigurationen



und wir wählten auch hier, um womöglich eine Konfigurationsbestimmung herbeizuführen, zunächst *ortho*substituierte Derivate des Diphenyläthylens, in erster Linie die *o*-Anisylverbindung, wegen des zu erwartenden leichten Übergangs des einen Isomeren in ein phenyliertes Cumarin. Läßt man auf das jetzt leicht zugängliche *o*-Methoxybenzophenon nach Reformatzky Zink und Bromessigester einwirken, so entsteht der krystallinische β -Phenyl- β -*o*-anisyl-hydracrylsäureester. Während aber der nach Rupe und Busolt³⁾ dargestellte Ester der β, β -Diphenylhydracrylsäure unter gewöhnlichem Drucke unzersetzt destilliert werden kann, verlor der genannte substituierte Ester schon bei der Destillation im Vakuum teilweise Wasser. Am besten konnte diese Wasserabspaltung aber bewirkt werden durch Einwirkung eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid, wobei der ölige ungesättigte Ester der β -*o*-Anisylzimtsäure erhalten wurde, der nicht in zwei Formen zu zerlegen war. Wie später aus einander gesetzt wird, ist dieser Ester möglicherweise einheitlich und entspricht der obigen Formel I. Wird dieser Ester indessen mit alkoholischer Kalilauge verseift, so läßt sich die durch verdünnte Mineralsäure ausfällbare organische Säure, die unscharf zwischen 130° und 138° schmilzt, durch Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln in zwei Anteile zerlegen, von denen der eine bei 118°, der andere bei 153° schmilzt. Die Tatsache, daß das Gemisch beider Säuren nie unter 118° schmolz, scheint anzudeuten, daß die Säuren isomorph sind. Wie die spätere Untersuchung der reinen

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1589 [1907] und **41**, 5 [1908].

²⁾ Diese Berichte **40**, 4537 [1907]. Den HHrn. Kollegen Schroeter und Rupe bin ich durch freundliche Verständigung über das angedeutete Arbeitsgebiet zu Danke verpflichtet.

R. Stoermer.

³⁾ loc. cit.

Säuren zeigte, ist der Löslichkeitsunterschied in Benzol am größten, viel kleiner in Alkohol, während bei den Halogenverbindungen sich fast immer Alkohol als das geeignetste Trennungsmittel erwies. Beide Säuren krystallisieren mit Krystallbenzol, wodurch die Schmelzpunkte um je 6—7° herabgedrückt werden (111° und 146°); sie verlieren es indessen leicht beim Erwärmen auf 95°.

Wir haben zunächst gesucht, die Säuren als stereoisomer zu erweisen. Beide besitzen die gleiche Zusammensetzung, und die sehr ähnlichen Eigenschaften, auch der Derivate, (gleiche Siedepunkte der Ester), schließen verschiedene Molekulargröße aus. Da sie beide bei der Reduktion mit Natriumamalgam dieselbe β, β -Phenylanisylpropionsäure geben, so müssen sie strukturidentisch sein, und es bleibt nur Stereoisomerie übrig. Sie verhalten sich auch hinsichtlich der Umlagerungsfähigkeit ganz wie Stereoisomere, sonst aber trat hier zuerst ein deutlicher Unterschied gegenüber den bis damals bekannten halogenierten Diphenyläthylenen¹⁾ zutage, insofern als die niedriger schmelzende Säure (β -Säure) hier ausschließlich in die höher schmelzende (α -)Säure überging, sowohl in alkoholischer oder benzolischer Lösung an der Sonne, als auch durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, wofür letzteres wir meist vorgezogen haben, um in der gleichbleibenden Stärke ein sicheres Maß für die Geschwindigkeit zu bekommen. Nach 72-stündiger Bestrahlung der β -Säure in Benzollösung durch die Schottsche Uviolampe schmolz sie bei 143°, der Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisieren rasch auf 153°. Der Schmelzpunkt der α -Säure fiel zwar durch Belichten etwas, doch stieg er beim Umkrystallisieren sofort wieder auf 153°, und in der Mutterlauge war trotz sorgfältiger Prüfung keine β -Säure zu finden. Bei doppelt so langer Belichtung (144 Stunden) wurde genau dasselbe beobachtet. Durch länger andauernde Sonnenbestrahlung, wobei weniger Verunreinigungen zu befürchten sind, sank der Schmelzpunkt der α -Säure nur um ungefähr 2°; die Säure ist also als die stabile zu bezeichnen.

Wird die labile Säure in einem Lösungsmittel bei kurzer Sonnenbelichtung mit Brom behandelt, so wird sie selbst bei sehr niedriger Temperatur rasch in die stabile umgewandelt. 1 g β -Säure, in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 5 mg Brom versetzt, ergab bei nur 5 Minuten langer Sonnenbestrahlung quantitativ die stabile Säure vom Schmp. 153°. Derselbe Versuch, in braunen Gläsern oder im Dunkeln vorgenommen, ergab keine Spur einer Veränderung.

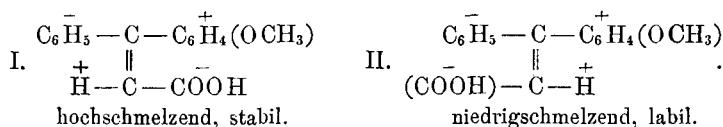
Beide Säuren addieren kein Brom, weder in Chloroform noch in Schwefelkohlenstoff, wie das auch sonst von verschiedenen anderen ungesättigten Säuren bekannt ist. Behandelt man ihre Natriumsalze

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. **342**, 2 [1905].

in wäßriger Lösung mit Bromwasser, so scheidet sich in beiden Fällen unter Kohlensäureentwicklung sofort das hochschmelzende α -*o*-Anisyl-phenyl-brom-äthylen von Stoermer und Simon¹⁾ aus, das leicht in Krystallen vom Schmp. 78.5° erhalten wurde. Auffallenderweise konnte so niemals, auch nicht im Dunkeln, das β -Bromid vom Schmp. 56.5° erhalten werden, was also eine Umlagerung der einen Säure in die andere beweist²⁾.

Auf diesem Wege war es auch möglich, zwar nicht über die Natriumsalze, wohl aber über die Silbersalze hinweg, durch die Einwirkung von Jod zu dem direkt nicht darstellbaren Anisylphenyljodäthylen zu gelangen, das auch nur in einer Form erhalten wurde und sich bisher nicht in eine andere Form durch Belichten umlagern ließ.

Was nun die Konfiguration der stereoisomeren Säuren anlangt, so ließe sie sich vielleicht auf Grund der verschieden anziehenden Wirkung der Radikale auf das Carboxyl voraussehen. In der von Hantzsch³⁾ und dann von Abegg⁴⁾ aufgestellten Spannungsreihe der Radikale stehen sich Phenyl und Anisyl ziemlich nahe, ersteres dem negativen Ende näher, letzteres dem positiven, beide aber werden sich dem Carboxyl gegenüber als positive Gruppen von verschiedener Anziehungskraft präsentieren. Es wird nun das negative Carboxyl auf das positivere Anisyl eine stärker anziehende Wirkung ausüben, als auf das weniger positive Phenyl, und es wird daher die Konfiguration I begünstigter und stabiler sein als II.



Die rein chemische, experimentelle Prüfung der Frage ergab den Beweis für die Richtigkeit der unter I und II angeführten Konfigurationen der beiden Säuren. Zugleich ergibt sich aus der obigen Be-

¹⁾ Diese Berichte **37**, 4164 [1904].

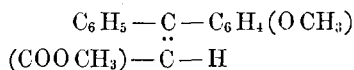
²⁾ Inzwischen ist festgestellt worden, daß beim Behandeln der trocknen Natriumsalze in Schwefelkohlenstoff mit Brom das α -Salz doch manchmal ganz reines β -Bromid liefert, zuweilen neben dem höher schmelzenden α -Bromid. Aber auch das Salz der β -Säure liefert so nach vorläufigen Versuchen anscheinend beide Bromide. Es sei schon an dieser Stelle bemerkt, daß, entgegen den Beobachtungen meines früheren Mitarbeiters Simon, sich diese beiden Bromide doch durch Uviollicht wechselseitig in einander überführen lassen.

Stoermer.

³⁾ Diese Berichte **25**, 2164 [1892]. ⁴⁾ Diese Berichte **32**, 291 [1899].

trachtungsweise, daß die labile Säure II die stärkere sein muß wegen der *cis*-Stellung des Carboxyls mit dem dem Anisyl gegenüber negativeren Phenyl, ähnlich wie bei Malein- und Fumarsäure. Die Untersuchung der Salze der beiden Säuren ergab dafür bestimmte Anhaltspunkte.

Bei den Derivaten der Säuren können sich aber die eben geschilderten Verhältnisse ändern bzw. umkehren. Wird der negative Charakter der Carboxylgruppe durch Esterifizierung geschwächt, so könnte die Carboxymethylgruppe eine größere Anziehung zum Phenyl besitzen und eine geringere zum Anisyl. Wie die Versuche ergeben, liefern beide Säuren beim Esterifizieren mit Salzsäure und Methylalkohol im wesentlichen den Ester der labilen β -Säure, und ebenso entsteht dieser letztere durch Belichten des reinen α -Esters. Dieser β -Ester wird also der beständigere, und er entspricht der Form



Umgekehrt geht der (ölige) β -Ester durch Behandeln mit Ammoniak in den (krystallinen) α -Ester über. Wenn von den beiden Estern bei Gegenwart von Säuren der β -Ester der beständigere ist, so wird es begrifflich sein, daß unter den bei der Synthese der Ester obwaltenden Bedingungen dieser Ester der einzige ist oder seine Menge stark in den Vordergrund tritt, und wir haben öfter den uns anfangs nicht recht erklärlichen Umstand beobachtet, daß wir bei der Verseifung des synthetischen Produkts fast nur β -Säure bekamen oder doch in stark überwiegender Menge.

Man hätte erwarten können, daß bei der Salzbildung der Säuren analoge Verhältnisse auftreten würden, doch haben wir die Umlagerungen von α nach β nicht mit Sicherheit feststellen können; vielmehr bildet jede Säure das ihr zugehörige Salz, aus dem — unter Einhaltung bestimmter Bedingungen — die entsprechende Säure wiedergewonnen werden kann.

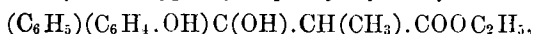
Zerlegt man nämlich die trocknen Salze, die sich übrigens durch ihre Löslichkeit und ihre Schmelzpunkte scharf unterscheiden, durch $\frac{1}{10}$ -ätherische Salzsäure, so erhält man aus jedem der beiden Salze die Säure wieder, von der ausgegangen wurde; dagegen wird durch wäßrige Salzsäure das Salz der labilen Säure so zerlegt, daß meist reine stabile Säure herauskommt, ebenso wie aus dem Salz der α -Säure. Ähnlich wie ätherische Salzsäure wirkt auch wäßrige, verdünnte Säure in der alkoholischen Lösung der Alkalisalze, so daß man daraus labile Säure neben der stabilen gewinnen kann. So wird es verständlich, daß beim Ansäuern der Lösung des durch alkoholische

Kalilauge kalt verseiften Esters zuweilen die β -Säure der Quantität nach stark überwog. Zuweilen trat freilich auch das Umgekehrte ein.

Aus den reinen Natrium- oder Silbersalzen kann man durch Dimethylsulfat oder Jodmethyl die reinen Ester gewinnen.

Die Konfiguration der beiden Säuren hätte leicht bestimmt werden können, wenn es gelungen wäre, die Säuren zu entalkylieren; es hätte dann die Cumarinsäure unter Wasserabspaltung in Phenylcumarin übergehen müssen, die Cumarinsäure nicht. Bei den Versuchen, die Säuren durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck zu entalkylieren, verloren sie regelmäßig außer dem Methyl auch Kohlensäure, und das Produkt bestand aus dem bekannten *o*-Oxydiphenyläthylen¹⁾. Andere bekannte Entalkylierungsmittel verboten sich von selbst bei der leichten Veränderlichkeit der Säuren.

Wir haben daher zunächst die eingangs geschilderte Synthese auf das *o*-Oxybenzophenon ausgedehnt, für das wir eine bequeme Darstellungsweise fanden, und gelangten so leicht zu dem gut krystallisierenden α -Methyl- β -*o*-oxyphenyl- β -phenylhydracrylsäureester,

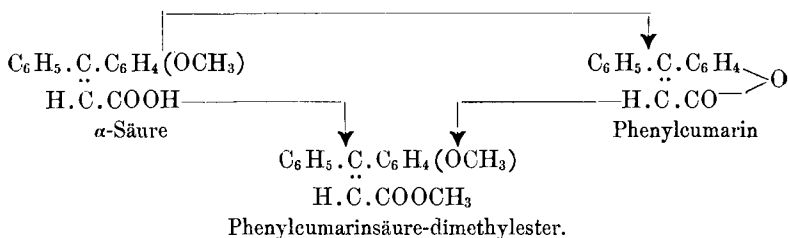


indem wir *o*-Oxybenzophenon mit dem besser reagierenden α -Brompropionsäureester verknüpften. Bei den Versuchen, hieraus die ungesättigten Säuren darzustellen, fand aber sofort Ringbildung statt, und es resultierte regelmäßig schon Methylphenylcumarin.

Endlich fanden wir im Acetylchlorid ein bequemes und wirksames Entalkylierungsmittel, das schon in der Kälte wirkt, und dessen Wirkung sich durch indifferente Lösungsmittel wie Benzol verzögern läßt. Es zeigte sich bei den vergleichenden Versuchen, daß nur die eine Säure entalkyliert wird unter gleichzeitigem Übergang in Phenylcumarin, nämlich die, bei der infolge der Nachbarschaft der reagierenden Gruppen die Möglichkeit der Ringbildung am größten ist. Dies war die hochschmelzende, stabile Säure vom Schmp. 153°. Allerdings ging auch die labile Säure zu einem bestimmten Betrag in Phenylcumarin über, doch hat das seinen Grund darin, daß, wie sich durch die Versuche in Benzolverdünnung zeigen ließ, die labile Säure vorher fast vollständig zur stabilen umgelagert wird. Wurden gleiche Mengen beider Säuren mit der zwölffachen Menge Acetylchlorid übergossen, 14 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so wurden von der stabilen Säure 76.3%, von der labilen nur 31.3% in Phenylcumarin verwandelt, und der Schmelzpunkt der letzteren Säure war von 118° auf 125—132° gestiegen. In Benzolverdünnung lieferte die labile Säure nach 6 Stunden nur geringe Mengen

¹⁾ Stoermer und Kippe, diese Berichte **36**, 3992 [1903].

von Cumarin, und der Schmelzpunkt der Säure stieg auf 143°. Damit ist die Konfiguration beider Säuren als erwiesen anzusehen: sie entspricht den obigen Formeln I und II. Daß in diesem Fall die stabilere Säure eine Cumarinsäure und die labile eine Cumarsäure ist, hängt eben mit der Substitution des in diesem Fall positiven Wasserstoffs durch das negative Phenyl zusammen. In Übereinstimmung mit dem experimentellen Beweis der Konfiguration steht der Umstand, daß man durch Behandeln des Dinatriumsalzes des Cumarins mit Dimethylsulfat in neutraler Lösung sofort den krystallinischen, bei 58° schmelzenden Dimethylester der stabilen Säure erhielt, während die gleiche Verbindung in alkalischer Auflösung die stabile Methyläthersäure liefert, die ihrerseits beim Methylieren in neutraler Lösung mit Dimethylsulfat denselben Ester ergibt wie oben mitgeteilt. Man hat also:



Da nun die auf beiden Wegen erhaltenen Dimethylester identisch sind und in der α -Säure die Methoxygruppe sicher am Benzolkern haftet, so kann dieser Dimethylester keine ringförmige Struktur besitzen, und er ist auch strukturidentisch mit dem öligen Dimethylester der Phenylcumarsäure und daher mit diesem stereoisomer; in beiden haftet die eine Methoxygruppe am Benzolkern, die andere am Carbonyl der Säure.

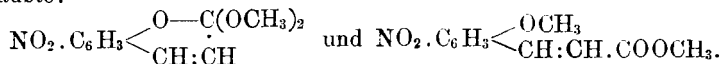
Wenn man sich dieser Schlußfolgerung anschließt, so wird man dieselbe Stereoisomerie auch für die nicht phenylierte Cumar- und Cumarinsäure anerkennen müssen, für deren Stereoisomerie auch in neuerer Zeit noch immer Beweise beigebracht werden¹⁾.

Die wichtigste Stütze für die Strukturverschiedenheit der beiden Säuren war wohl der Umstand, daß nach v. Miller und Kinkelin²⁾ der Dimethyläther der 3-Nitrocumarinsäure schon durch Sodalösung beim Kochen glatt zur Nitrocumarinsäure verseift werden konnte, während der Dimethyläther der 3-Nitrocumarsäure durch Soda nur in Nitromethyläthercumarsäure überging, so daß man das verschiedene

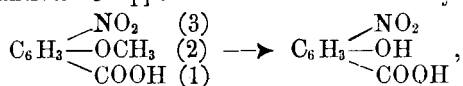
¹⁾ Vergl. z. B. Borsche, diese Berichte **37**, 346 [1904]; ferner Michael und Lamb, Chem. Zentralbl. **1907**, I, 634.

²⁾ Diese Berichte **22**, 1705 [1889].

Verhalten nur durch Strukturverschiedenheit ausdrücken zu können glaubte:



In der oben angeführten leichten Verseifbarkeit der Phenylmethylcumarinsäure durch kaltes Acetylchlorid ist nun ein Analogon hierzu gefunden, bei dem die Wirkung des Verseifungsmittels auch nicht ohne weiteres vorauszusehen war und in erster Linie wohl auf die außerordentliche Tendenz zur Ringbildung, in zweiter Linie auf die Anwesenheit des negativen Phenyls in β -Stellung zurückzuführen sein dürfte. Daß die freie Phenylcumarinsäure nicht erhalten wurde, liegt an der Art und Wirkung des Verseifungsmittels, sie scheint aber auch im freien Zustand überhaupt nicht existenzfähig zu sein. Eine Stütze für unsere Auffassung, daß die leichte Verseifbarkeit des Dimethyläthers der Nitrocumarinsäure auch nur auf besondere Verhältnisse zurückzuführen ist, erblicken wir in der von uns neu aufgefundenen Tatsache, daß die der genannten Säure im Hinblick auf Stellung und Wirkung der reaktiven Gruppen ähnliche Nitro-methoxy-benzoesäure,

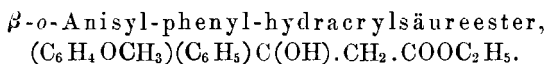


beim Kochen mit Sodalösung ebenfalls, wenn auch nur zu einem kleinen Teil, verseift wird zu Nitrosalicylsäure, deren Bildung sich durch die intensive Rotfärbung mit Eisenchlorid verrät, während die Methyläthersäure keine Färbung damit gibt. Wir haben ferner gefunden, daß der Nitrocumarinsäuredimethylester (Schmp. 69°) sich durch Uviollicht bei Gegenwart von etwas Jod in Lösung sich in den Nitrocumarinsäuredimethylester (Schmp. 88°) umlagern läßt, was bei Strukturverschiedenheit eine nicht gerade wahrscheinliche Wanderung des Methyls von einem Sauerstoff zum anderen zur Voraussetzung hätte.

Wir glauben, daß nunmehr der Auffassung der Cumar- und Cumarinsäure als stereoisomere Säuren im Sinne der Auffassung von Wislicenus nichts Wesentliches mehr im Weg steht.

Es mag noch erwähnt sein, daß niemals mehr als zwei isomere Anisylzimtsäuren aufgefunden wurden, auch nicht Andeutungen dafür, trotz sorgfältiger Prüfung darauf.

Experimentelles.



Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man in einen $\frac{1}{2}$ -l-Kolben 20 g *o*-Methoxybenzophenon, 40 g natriumtrocknes Benzol

und 25 g Bromessigester und fügt unter langsamem Erwärmen auf einem Drahtnetz allmählich 9.8 g Zinkspäne durch den Kühler in Portionen von zunächst 2 g, später 3—4 g hinzu.

Das für die Reaktion notwendige *o*-Methoxy-benzophenon haben wir mit guter Ausbeute folgendermaßen dargestellt: 115 g Jodbenzol (auch Brombenzol ist ebenso gut verwendbar) werden mit 13.5 g Magnesium und 100 g scharf getrocknetem Äther zur Reaktion gebracht, danach mit 76 g Methylsalicylaldehyd, gelöst im gleichen Volum Äther, umgesetzt und nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad das Reaktionsprodukt durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit schwefliger Säure, Sodalösung und Wasser erstarrt der Ätherrückstand — *o*-Methoxy-benzhydrol — zu weißen Krystallen, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden können. Schmp. 141°. Ausbeute 95—97% der Theorie. Hiervon werden 105 g (Rohprodukt) mit 200 g Kaliumbichromat, 165 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 950 ccm Wasser unter Turbinieren oxydiert, wobei man 90—95% der Theorie an *o*-Methoxybenzophenon erhält, das nach der Destillation im Vakuum (210° bei 27 mm) nach einigen Tagen vollkommen zu sehr großen, harten Krystallen vom Schmp. 39° erstarrt. (Früher nicht fest erhalten.) Verunreinigungen verhindern das Krystallisieren sehr leicht.

Nachdem die Einwirkung des Zinks begonnen, ist Erwärmen nicht mehr nötig, doch erwärmt man gegen Ende der Reaktion (nach ca. 40 Minuten) noch 20 Minuten über kleiner Flamme und gießt den ganzen Kolbeninhalt noch warm in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertes Eiswasser. Man nimmt nun mit Äther auf, wäscht mit schwefliger Säure und Sodalösung, trocknet über Natriumsulfat und destilliert nach dem Übertreiben des Äthers und Benzols im Vakuum, am besten bei möglichst niedrigem Druck, da sonst leicht Wasserabspaltung erfolgt. Bei 7 mm Druck siedet der Ester zwischen 190—196°, und er erstarrt dann in der Vorlage zum größten Teil. Destilliert man bei 13 mm Druck (Sdp. 200—205°), so findet ein Erstarren oft nicht statt, wegen der Bildung ungesättigten, öligen Esters. Niemals wird das ganze Keton verbraucht, selbst nicht bei Anwendung überschüssigen Bromessigesters und Zinks. Der krystallisierte Ester läßt sich aus Alkohol oder Methylalkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 57.5—58°. Ausbeute 60—70%.

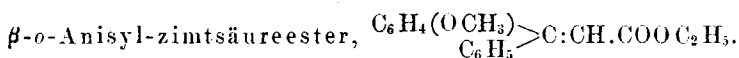
0.2022 g Sbst.: 0.5364 g CO₂, 0.2168 g H₂O.

C₁₈H₂₆O₄. Ber. C 72.50, H 6.00.

Gef. » 72.35, » 5.99.

Kalte konzentrierte Schwefelsäure liefert mit dem Ester eine rubinrote, schnell olivgrün werdende Färbung. Kalte, alkoholische Kalilauge verseift den Ester; man extrahiert die verdünnte Lösung mit Äther, fällt mit Essigsäure und nimmt die Anisyl-phenyl-hydracrylsäure mit Äther auf. Aus schwach verdünntem Alkohol krystallisiert

sie in rein weißen Krystallen vom Schmp. 139°. Beim Schmelzen spaltet sie Kohlensäure und Wasser ab. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sie ebenfalls rubinrot, danach olivgrün. Ihr Bariumsalz ist leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 225°.



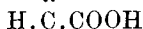
Viele Versuche, den Oxyester in den ungesättigten überzuführen, waren zunächst vergeblich. Bei den Versuchen, dies durch Kochen mit starken Laugen zu erreichen, wurde eine erhebliche Rückwandlung (bis zu 50 %) in *o*-Methoxybenzophenon beobachtet, ebenso bei der Einwirkung von heißer, 30-prozentiger Schwefelsäure¹⁾. Dieser Zerfall entspricht den Beobachtungen von Wallach²⁾ und von Schröter³⁾ usw. Acetylchlorid wirkt nicht ein, und Essigsäureanhydrid liefert zwar den ungesättigten Ester, aber nur unter starker Färbung. Dagegen gelingt die Wasserabspaltung durch 40–50 Minuten langes Kochen des Oxyesters (1 Teil) mit Acetylchlorid (1 Teil) und Essigsäureanhydrid (1½ Teile). Man gießt danach vorsichtig in Wasser und neutralisiert mit Soda. Der ölig abgeschiedene Ester siedet im Vakuum unter 20 mm Druck bei 215–220° und bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes, nicht zum Erstarren zu bringendes Öl, das sich in konzentrierter Schwefelsäure sofort mit intensiv olivgrüner Farbe löst.

0.1652 g Sbst.: 0.4620 g CO₂, 0.0902 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₃. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. » 76.28, » 6.12.

Trennung der stereoisomeren Säuren.



stabile Säure (153°) (*α*-Säure).



labile Säure (118°) (*β*-Säure).

Verseift man den öligen Ester der Anisylzimtsäure mit kalter, 10-prozentiger, alkoholischer Kalilauge und säuert nach dem Verdünnen mit Wasser mit verdünnter Salz- oder Essigsäure an, so erhält man ein Gemisch der isomeren Säuren, das sich am besten bei fraktionierter Krystallisation aus Benzol — nach Entfärbung der Benzollösung durch Tierkohle —, weniger gut aus Alkohol in zwei Bestandteile zerlegen läßt. Durch wiederholtes Aufnehmen der zuerst ausfallenden Anteile

¹⁾ Nach neueren Versuchen scheinen sich die ungesättigten Ester gut aus den Carbinolen zu bilden, wenn man Salzsäuregas in die durch Eis und Kochsalz gekühlte, alkoholische Lösung derselben einleitet.

²⁾ Ann. d. Chem. **314**, 151 [1901]. ³⁾ Diese Berichte **41**, 10 [1908].

in Benzol und langsames Krystallisieren erhält man schließlich die eine bei 146° schmelzende Säure rein, in Form von feinen, weißen Krystallen, die noch 1 Mol. Krystallbenzol enthalten. Verjagt man dies durch Erwärmen im Trockenschrank auf 80—95°, so steigt der Schmelzpunkt auf 153°, wo er konstant bleibt. Viel schwerer ist die niedrig schmelzende Form rein zu erhalten; sie hinterbleibt bei vorsichtigem Entfernen der letzten Krystallausscheidungen von α -Säure und langsamem Verdunsten der letzten Mutterlaugen im evakuierten Exsiccator als feiner, weißer Schlamm am Boden des Krystallisiergefäßes. Hierbei sinkt der Schmelzpunkt fortwährend, bis er bei 111° konstant bleibt, aber nach dem Erwärmen im Trockenschrank stets auf 118° steigt. Diese Säure wird durch wiederholtes Krystallisieren aus Benzol oder Äther schließlich auch krystallinisch.

Zur Ermittlung des Krystallbenzolgehalts wurden z. B. 0.7522 g Säure vom Schmp. 146° (nach dem Erwärmen im Trockenschrank 153°) in überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst und der Überschuß zurücktitriert. Verbrauchte wurden 22 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, woraus sich das Mol.-Gew. 341.9 ergibt. Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3 = 254$. Die Differenz von 87.9 stimmt annähernd auf 1 Mol. $C_6H_6 = 78$.

Beide Säuren sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, sehr schwer in Ligroin. Außer aus Benzol krystallisieren sie stets ohne das Lösungsmittel, und in allen diesen ist die hochschmelzende Säure schwerer löslich als die niedrig schmelzende.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben in Prozenten gelöster Substanz:

	α -Säure	β -Säure
Alkohol	1.33	3.75
Benzol	0.67	3.3
Schwefelkohlenstoff . .	0.51	2.4

Aus Benzol, in dem also der Löslichkeitsunterschied am größten ist, erhält man die Säuren am sichersten rein, während bei der Krystallisation aus Alkohol immer etwas Verharzung und Gelbfärbung eintritt.

Analysen der beiden Säuren.

- I. α -Säure (Schmp. 153°). 0.1576 g Sbst.: 0.4384 g CO_2 , 0.0797 g H_2O . —
 II. β -Säure (Schmp. 118°). 0.0774 g Sbst.: 0.2148 g CO_2 , 0.0385 g H_2O .
 $C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.60, H 5.50.
 Gef. » 75.88, 75.55, » 5.66, 5.57.

Behandelt man jede der beiden Säuren, in verdünnter Säure gelöst, mit der 40-fachen Menge 2-prozentigen Natriumamalgams wä-

rend mehrerer Tage, so erhält man nach dem Ansäuern aus beiden ein und dieselbe Hydrosäure vom Schmp. 131°, die aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren ist, die *p*-*o*-Anisyl-hydrozimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Die Identität wurde durch Mischprobe festgestellt.

0.1224 g Sbst.: 0.3372 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 75.00, H 6.25.

Gef. » 75.13, » 6.57.

Verhalten der beiden Formen gegen Licht.

Wie schon im allgemeinen Teil ausgeführt, ist die hochschmelzende Säure die stabile und die niedrighschmelzende die in erstere umlagerbare, wenn sie längerer Sonnenbestrahlung oder dem ultravioletten Licht der Schottischen Quecksilberlampe (Uviolampe) ausgesetzt wird. Wir haben zu diesen Versuchen in diesem Falle Benzollösungen vorgezogen, weil in Alkohol regelmäßig geringe Zersetzung und Gelbfärbung auftrat. Wir belichteten eine kalt gesättigte Benzollösung von α -Säure 72 Stunden an der Uviolampe, und es ließ sich danach die Säure in anscheinend 3 Fraktionen zerlegen, Schmp. 146° (Hauptmenge), 141—145° und 136—144°, wovon der letzte Anteil gelb gefärbt und etwas schmierig war. Beim Umkrystallisieren konnte aber fast die gesamte Menge wieder auf den Schmp. 153° gebracht werden, die Depressionen waren nur durch Verharzung hervorgerufen. Niedrighschmelzende Säure konnte nicht aufgefunden werden.

Aus der Benzollösung der β -Säure (118°) konnten nach gleich langer Belichtung zwei Anteile abgesondert werden, Schmp. 146° und 139—145°, während ein ganz geringer Rückstand verschmiert war. Beim ersten Umkrystallisieren der ersten Fraktion aus Benzol stieg der Schmelzpunkt (nach Entfernung des Krystallbenzols) sofort auf 153°. Die zweite Fraktion enthielt im wesentlichen auch nur α -Säure. Bei 144-stündiger Belichtung war das Resultat mit geringen Abweichungen in den Schmelzpunkten genau das gleiche, und dasselbe wurde durch noch vier weitere solcher Versuche festgestellt, so daß die α -Säure sicher die lichtstabile, die β -Säure die labile darstellt und die Herstellung etwa eines Gleichgewichtszustandes als ausgeschlossen angesehen werden muß.

Die rasche Umlagerung der β -Säure durch Spuren von Brom bei kurzer Sonnenbelichtung ist schon im allgemeinen Teil beschrieben. Es mag noch erwähnt werden, daß die α -Säure bei dieser Behandlung vollkommen unverändert bleibt.

Verhalten der Säuren und ihrer Salze gegen Halogene.

Da die freien Säuren unter keiner Bedingung einer Bromierung in der Seitenkette zugänglich waren, so wurden ihre Natriumsalze, durch Neutralisation der Säuren mit Soda hergestellt, nach und nach mit Bromwasser versetzt, wobei sofort unter Kohlensäureentwicklung starke Trübung und ölige Ausscheidung beobachtet wurde. Wir hofften, so zu den beiden stereoisomeren Anisylphenylbromäthylenen¹⁾ zu gelangen. Die mit Äther aufgenommene Ausscheidung wurde mit Sodalösung gewaschen und nach dem Abdunsten des Äthers zur Krystallisation zu bringen versucht. Durch Behandeln mit verdünntem Alkohol wurde der Bromkörper fest erhalten, Schmp. 78.5°, die Identifizierung geschah durch Mischprobe mit der reinen α -Verbindung des Anisyl-phenyl-brom-äthylens. In der Mutterlauge befanden sich geringe Mengen öligere Verbindungen, doch konnte bei den verschiedenen Versuchen niemals aus irgend einer der beiden Säuren das ebenfalls krystallisierte β -Bromid erhalten werden, auch nicht, als die Versuche in braunen Gläsern unter Ausschluß von Licht wiederholt wurden. Es muß daher eine Umlagerung der einen Säure in die andere angenommen werden, was um so auffälliger ist, als unter den letztgenannten Verhältnissen die labile freie Säure nicht durch Brom verändert wird. Vielleicht erbringen weitere Versuche Aufklärung²⁾.

Behandelt man die wäßrigen Alkalisalzlösungen der Säuren mit Jodjodkaliumlösungen, so läßt sich ein Jodid nicht gewinnen. Stellt man jedoch die Silbersalze der Säuren dar, so läßt sich aus diesen — und zwar aus jedem der beiden Salze ebenfalls dasselbe — Anisyl-phenyl-jod-äthylen darstellen, das Stoermer und Simon vergeblich durch direkte Jodierung des Äthylens zu gewinnen versucht hatten.

5.5 g der Säure wurden in 20 ccm Wasser unter Zusatz von 1.15 g Natriumcarbonat gelöst und nach genügender Verdünnung und Filtration mit einer Lösung von 3.65 g (ber. 3.68 g) Silbernitrat in 50 g Wasser versetzt. Das sofort ausfallende, weiße, flockige Silbersalz wurde gewaschen und getrocknet und in Portionen von je 1 g nach dem Abschlämmen mit Alkohol mit einer Auflösung von 0.704 g Jod (2 Atome) in 30 g Alkohol im Mörser verrieben, bis Entfärbung eingetreten war. Danach wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit schwelliger Säure und Soda gewaschen. Sie hinterließ beim Verdunsten einen Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schwach gelbe, schöne Prismen vom Schnp. 84° bildete.

0.1522 g Sbst.: 0.1112 g AgJ.

$C_{15}H_{13}OJ$. Ber. J 39.7. Gef. J 39.46.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 4164 [1904].

²⁾ Vergl. die Anmerkung 2 auf S. 327 der Einleitung.

Dies *o*-Anisyl-phenyl-jod-äthylen wurde genau in derselben Weise aus der labilen Säure erhalten und stellt der Analogie nach das hochschmelzende Stereoisomere dar. Auffallenderweise konnte es, selbst durch 96-stündige Uviolbestrahlung, nicht in das andere Isomere umgelagert werden.

Salze der stereoisomeren Säuren.

A. Alkalisalze — Silbersalze.

Die Natriumsalze der beiden Säuren wurden in folgender Weise dargestellt. Man versetzt eine gesättigte Sodalösung mit einer unzureichenden Menge der α -Säure, vermischt die Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol, dampft das Filtrat ein und nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf, bis man ihn frei von Soda erhält. Aus dem Alkohol hinterbleibt nach dem Verdampfen ein anscheinend nicht krystallinisches, etwas hygroskopisches, sehr leicht wasser- und alkohollösliches Salz, das bei 255° schmilzt und aus dem sich mit beliebigen verdünnten Säuren die Säure vom Schmp. 153° wiedergewinnen läßt. Das entsprechend dargestellte Salz der β -Säure fällt, da es viel schwerer löslich ist, bei der Darstellung zum Teil aus und kann durch Absaugen und Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden. Aus den Mutterlaugen kann der Rest, wie oben angegeben, gewonnen werden. Es bildet feine, stark glänzende, sich fettig anfühlende Schuppen, schmilzt bei 105° unter Verlust von Krystallwasser und zeigt dann nach dem Erstarren einen zweiten Schmelzpunkt von 282°. Es ist nicht hygroskopisch. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es direkt wasserfrei mit dem Schmp. 282°; es ist darin schwerer löslich, als das Salz der α -Säure.

Obwohl die Salze sicher verschieden sind, entsteht doch aus dem Salz der β -Säure durch verdünnte Mineralsäuren oder Essigsäure fast immer die stabile Säure vom Schmp. 153°; nur einige Male gelang es, die β -Säure daraus wiederzugewinnen, und es spielen auch hier anscheinend »unkontrollierbare Einflüsse« mit, die die Wiedergewinnung der Ausgangssäure erschweren. Ganz sicher erhält man die labile Säure daraus wieder, wenn man es fein verteilt mit der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -ätherischer trockner Salz- oder Oxalsäure zerlegt. Salzsäure ist bei diesem Versuch vorzuziehen.

Das α -Salz liefert unter den gleichen Bedingungen stets auch α -Säure. Es wirken also auch hier, wie so oft, wäßrige Säure umlagernd auf die labile Form, und es ist gleichgültig, ob man verdünnte oder konzentrierte Säuren verwendet und die Zersetzung bei -10° oder gewöhnlicher Temperatur vornimmt.

Interessant ist das Verhalten der Salze gegen Kohlensäure. Leitet man in die wäßrige Lösung des α -Salzes Kohlendioxyd, so wird das Salz unter Abscheidung der α -Säure sofort zerlegt. Bringt man letztere durch überschlüssige Soda wieder in Lösung, so vermag Kohlensäure jetzt keine Fällung wieder hervorzurufen. Die α -Säure dürfte also von der Größenordnung der Kohlensäure sein, und es bilden sich Gleichgewichtszustände zwischen ihrem Natriumsalz und Natriumbicarbonat, da die Säure durch die genau berechnete

Menge Soda nie völlig in Lösung geht. Ferner ist die Ausfällung durch Kohlensäure nie vollkommen, denn im Filtrat davon ist durch Mineralsäure noch eine kleine Menge derselben Säure abscheidbar.

Behandelt man das β -Natriumsalz in wäßriger Lösung mit Kohlendioxyd, so tritt eine Trübung und Fällung erst nach 1—2 Minuten ein. Die Fällung ist aber nicht labile, sondern stabile Säure.

Eine Umwandlung des einen Salzes in das andere durch Licht konnten wir nicht bewirken.

Von den Silbersalzen ist das β -Salz krystallin, Schmp. 170° (u. Zers.), das α -Salz amorph, schmilzt noch nicht bei 300°. Beide sind lichtbeständig.

B. Pyridin- und Piperidin-salze.

Versucht man das Pyridinsalz der α -Säure darzustellen, indem man sie in Äther löst und dazu die doppelte theoretische Menge Pyridin, ebenfalls in wenig Äther gelöst, hinzufügt, so erhält man nach langsamem Verdunsten des Lösungsmittels nur die reine Säure. Kocht man aber die fein verteilte Säure mit Wasser und viel überschüssigem Pyridin, so krystallisiert nach dem Erkalten das Salz aus, das bei 62° schmilzt. Durch bloßes Liegen an der Luft verliert es rasch die organische Base und liefert reine Säure.

Das Pyridinsalz der β -Säure kann aber nach beiden Methoden erhalten werden. Es bildet feine, weiße Nadeln und schmilzt bei 83°, also wie bei den Alkalisalzen ebenfalls höher als das α -Salz. Es verliert das Pyridin schwerer als dieses, erst nach 8 Tagen fast vollkommen.

Anilin scheint ebenfalls nur mit der β -Säure in der Kälte ein einigermaßen beständiges Salz zu bilden; bekanntlich gibt ja auch nach Lieberman¹⁾ nur die Allozimtsäure ein Anilinsalz.

Größere Beständigkeit zeigen die Piperidinsalze der beiden Säuren; auch hier macht man die Beobachtung, daß die β -Säure die stärkere ist.

Wird eine Lösung von 0.5 g stabiler Säure in 15 g absolutem Alkohol mit 2 Mol. (0.33 g) Piperidin kurze Zeit gekocht, so krystallisiert nach dem Erkalten beim langsamen Verdunsten das Salz in weißen Krystallen vom Schmp. 54—55° heraus. Auch dies Salz dissoziiert allmählich, aber langsamer als das Pyridinsalz, vollständig erst nach 3 Wochen. In Wasser und Alkohol ist es löslich. Die Zersetzung des Salzes durch Säuren — organische wie anorganische — liefert immer die stabile Säure wieder; auch Kohlensäure verhält sich gerade so wie gegen das Natriumsalz, ein Zusatz von Piperidin zur Salzlösung verhindert auch hier dann die Ausfällung.

Das Piperidinsalz der labilen Säure, in derselben Weise dargestellt, ist schwerer löslich in Wasser und Alkohol und auch in anderen Lösungsmitteln und schmilzt beträchtlich höher, nämlich bei 194°. Es scheint recht beständig zu sein, denn es löste sich nach 6-monatlichem Stehen noch vollkommen klar in Wasser, hat also das Piperidin noch nicht verloren. Eine Trennung der Säuren auf Grund ihres Verhaltens gegen Piperidin zu basieren, gelang gleichwohl nicht. Durch Kohlensäure wird das β -Salz, gerade wie das

¹⁾ Diese Berichte 23, 2515 [1891].

Natriumsalz, erst nach einiger Zeit zerlegt, und die abgeschiedene Säure ist ebenfalls, wie bei Anwendung von starken Säuren in wäßriger Lösung, stabile, nicht mehr labile Säure. Letztere kann aber durch ⁿ 1,6-ätherische Salzsäure daraus wieder erhalten werden.

Die Dissoziationskonstanten der Säuren sollen demnächst bestimmt werden.

Ester der stereoisomeren Anisyl-zimtsäuren.

Die Esterifizierung beider Säuren wurde in der Weise vorgenommen, daß man die betreffende reine Säure in Methylalkohol löste, in die durch Kältemischung gekühlte Lösung 2 Stunden getrocknetes Salzsäuregas einleitete und danach die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 8 Stunden stehen ließ. Dann wurde stark mit Wasser verdünnt, der abgeschiedene Ester in ätherischer Lösung mit Soda und Wasser gewaschen und getrocknet. In beiden Fällen hinterblieb der Ester als klare, farblose, ölige Flüssigkeit, die auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen war.

Wurden diese beiden Ester mit alkoholischem Kali kalt verseift, so erhielten wir aus jedem Ester beide Säuren, die labile Säure in größerer Menge. Daraus folgt, daß die nach dieser Methode dargestellten Ester reine (oder fast reine) ölige β -Ester sind, und daß das Auftreten von α -Säure bei der Verseifung im wesentlichen nur der rückumlagernden Wirkung der Säuren zuzuschreiben ist. Es wird also bei der Esterifizierung die α -Säure in die β -Säure umgelagert. Man kann aus diesem Grunde auch annehmen, daß bei der Bildung der ungesättigten Ester aus dem Anisyl-phenyl-hydracrylsäureester durch Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid der β -Ester als der beständigere vorwiegt oder allein entsteht, wie wir denn auch bei der Verseifung des synthetischen Produkts zuweilen die β -Säure in stark überwiegender Menge bekamen.

Die reinen Ester der beiden Säuren lassen sich so gewinnen, daß man die reinen Natriumsalze in wäßriger Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge ganz neutralen Dimethylsulfats kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Man nimmt den ausgeschiedenen Ester mit Äther auf, wäscht mit Soda und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und destilliert den Äther ab.

Oder aber man schüttelt die Silbersalze mit Benzol an und erwärmt mit überschüssigem Jodmethyl gelinde; hat sich das Jodsilber kompakt abgeschieden, so braucht man nur das Benzol zu verjagen, um sofort reinen Ester zu gewinnen.

Der α -Ester krystallisiert sofort nach Verdunsten des Lösungsmittels und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wohlausgebildete, derbe Krystalle vom Schmp. 58°. Verseift man ihn

mit kalter alkoholischer Kalilauge, so erhält man nach dem Ansäuern nur reine hochschmelzende Säure vom Schmp. 153°.

0.0821 g Sbst.: 0.2294 g CO₂, 0.0459 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.12, H 5.97.

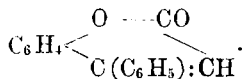
Gef. » 76.20, » 6.22.

Der β -Ester, ebenso dargestellt, bleibt unter allen Umständen ölig und erstarrt selbst bei längerem Verweilen in der Kältemischung bei -20° nicht. Verseift man ihn ebenso wie den α -Ester, so erhält man neben wenig stabiler Säure die labile vom Schmp. 118° zurück.

Belichtet man den Ester vom Schmp. 58° mit Uviollicht (oder an der Sonne), so geht er nach etwa 70 Stunden in den β -Ester über, der bei der Verseifung jetzt nur eine Spur stabiler Säure neben der labilen liefert. Zweimal konnte nach 100-stündiger Uviolbestrahlung durch vorsichtige Zersetzung des verseiften Esters mit ⁿ/₁₀-ätherischer Salzsäure reine, labile Säure gewonnen werden. Wird der β -Ester ebenso dem ultravioletten Licht ausgesetzt, so bleibt er ganz unverändert.

Zwecks Darstellung der Amide haben wir die Ester unter verschiedenen Bedingungen mit Ammoniak, wäßrigem wie alkoholischem, in der Wärme (10-stündiges Erhitzen) und in der Kälte behandelt, doch wurde nie eine Amidbildung beobachtet. Der ölige Ester lagert sich aber bei dieser Behandlung bald in den krySTALLINISCHEN um, während der krySTALLISIERTE unverändert zurück-erhalten wird.

Überführung der stereoisomeren Säuren in β - (oder 4-¹)Phenyl-cumarin,



Im allgemeinen Teil ist bereits aus einander gesetzt, daß man aus der verschieden schweren Überführbarkeit der beiden Säuren in Phenylcumarin durch kaltes Acetylchlorid einen sicheren Schluß auf die Konfiguration der Säuren ziehen kann. Es ist übrigens theoretisch nicht unwichtig, daß man durch Eintragen der Säuren in höchst konzentrierte Kalilauge, deren Temperatur durch Eindampfen auf 175° gebracht wurde, ebenfalls Entalkylierung der Säuren bewirken kann. Nimmt man dann das erkaltete Reaktionsprodukt mit Wasser auf und fällt mit Salzsäure, so erhält man ebenfalls Phenylcumarin in guter Ausbeute.

¹) Bezifferung nach M. M. Richter.

Das β -Phenylcumarin schmilzt bei 105° (α -Phenylcumarin bei 140° ¹⁾) und ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in feinen, weißen Nadeln, aus Äther in Würfeln, aus Wasser, worin es in der Siedehitze etwas löslich ist, ebenfalls in Nadeln. Es gibt weder in alkoholischer, noch wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine Färbung. Verdünnte Natronlauge löst es mit gelber Farbe, konzentrierte, besonders nach dem Erhitzen, farblos; aus der alkalischen Lösung wird es durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd in feinen, weißen Nadeln wieder unverändert gefällt. In konzentrierter Schwefelsäure ist es ohne Färbung und ohne Veränderung löslich, denn durch Wasser fällt es unzersetzt wieder aus.

0.1719 g Sbst.: 0.5020 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 0.3622 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

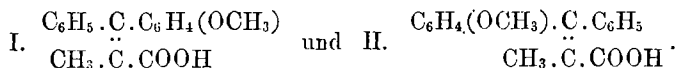
C₁₅H₁₀O₂. Ber. C 81.10, H 4.54.
Gef. » 81.01, 81.01, » 4.35, 4.39.

Während Cumarin durch Erhitzen mit Natriumäthylat in cumarsaures Salz umgewandelt wird, waren hier alle Versuche, so zur Phenylcumarsäure zu gelangen, vergeblich, was in Übereinstimmung mit der oben angeführten Bildung durch konzentrierte Kalilauge steht. Nach dem Zersetzen der alkalischen Lösung wurde immer nur das Phenylcumarin wieder erhalten.

Aus konzentrierter Natriumäthylatlösung fällt das in Alkohol ziemlich schwer lösliche Dinatriumsalz der Phenylcumarinsäure aus, das nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert und rein erhalten werden kann. Es ist ziemlich leicht zerfließlich.

Löst man das reine Salz in Wasser und behandelt mit neutralem Dimethylsulfat, so erhält man direkt den bei 58° schmelzenden, krystallisierten Methylester der stabilen Anisylzimtsäure. Gibt man aber überschüssiges Alkali hinzu, so entsteht die freie, stabile Säure vom Schmp. 153° .

II. Stereoisomere α -Methyl- β -*o*-anisyl-zimtsäuren.



Läßt man auf *o*-Methoxybenzophenon α -Brompropionester und Zink in der eingangs angeführten Weise einwirken, so entsteht der α -Methyl- β -*o*-anisyl- β -phenyl-hydracrylsäureester, der nach der Zersetzung der Zinkverbindung schon aus der ätherischen Lösung teilweise direkt krystallinisch ausfällt. Aus 15 g Keton erhielten wir

¹⁾ Borsche und Streitberger, diese Berichte **37**, 3163 [1904].

7.5 g des Esters, der bei 65° schmilzt; nebenher entstehen schon immer gewisse Mengen ungesättigten Esters.

0.1442 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.0956 g H₂O.

C₁₉H₂₂O₄. Ber. C 72.57, H 7.06.

Gef. » 72.32, » 7.41.

Behandelt man den Oxyester in der vorher beschriebenen Weise mit Acetanhydrid und Acetylchlorid, so erhält man ein farbloses Öl, das unter 18 mm Druck bei 200—210° siedet. Verseift man diesen Ester mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man nach dem Ansäuern nur eine sehr geringe Menge sodalöslicher Anteile (aus 23 g Ester nur 2.5 g davon), der Rest ist bereits α -Methyl- β -phenyl-cumarin. Die Entstehung dieses letzteren ist noch nicht vollständig geklärt, es ist nicht unwahrscheinlich, daß es durch die entalkylierende Wirkung der Kalilauge aus den stereoisomeren Säuren entstanden ist, da die Ester der niederen Homologen durch Acetylchlorid noch nicht in Phenylcumarin übergehen. Das Gemisch der entstandenen Stereoisomeren läßt sich hier ebenfalls durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol trennen, auch hier ist die schwerer lösliche, hochschmelzende die stabile Säure. Sie krystallisiert ebenfalls mit Krystallbenzol und schmilzt, davon befreit, bei 139°, während die niedrigschmelzende, labile, bei 110° schmilzt. Diese letztere krystallisiert viel schlechter und ist schwerer zum Erstarren zu bringen.

In Lösung verhalten sich beide Säuren, im Sonnenlicht wie unter den Strahlen der Quecksilberlampe, ganz genau so wie die beiden Anisylzimtsäuren, d. h. die labile vom Schmp. 110° geht in die stabile vom Schmp. 139° über, diese letztere aber wird nicht verändert. Es kommen ihnen daher die in der Überschrift zu diesem Kapitel gegebenen Konfigurationsformeln zu, der stabilen Form entspricht I, der labilen das Bild II. Gewisse Abweichungen aber sind auch zu bemerken. So konnte durch Brom im Sonnenlicht eine Umlagerung der labilen Säure nicht erzielt werden, da sie auffälligerweise Brom zu addieren scheint, doch soll dies noch genauer untersucht werden.

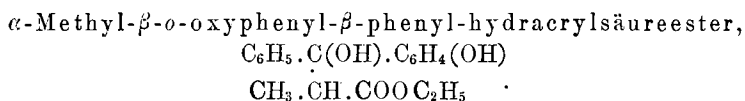
I. Analyse der stabilen Säure. 0.1664 g Sbst.: 0.4627 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

— II. Labile Säure. 0.1424 g Sbst.: 0.3955 g CO₂, 0.0789 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 75.82 (I), 75.74 (II), » 6.12 (I), 6.2 (II).

Bezüglich des Methylphenylcumarins s. w. u.



Da die dem in der Überschrift genannten Phenol entsprechende Methoxyverbindung so leicht krystallisiert, und aus den in der Ein-

leitung dargelegten Gründen haben wir auch das *o*-Oxybenzphenon mit α -Brompropionsäureester und Zink in Reaktion gebracht und sind so leicht zu dem genannten Phenolcarbinolester gelangt.

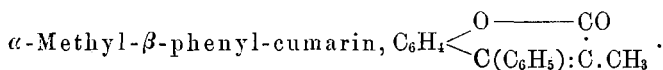
Löst man 15 g *o*-Oxybenzophenon¹⁾ (1 Mol) und 38 g Brompropionsäureester (2 Mol) in 40 g Benzol und fügt in der früher beschriebenen Weise 12.8 g Zinkspäne (1 Atom) hinzu, so setzt sehr bald eine lebhaftere Reaktion ein, die zur Vervollständigung nur noch eines kurzen Erwärmens bedarf. Zersetzt man dann das Produkt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure und fügt Äther hinzu, so kann der gewünschte Ester leicht aus der Ätherlösung direkt krystallisiert erhalten werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt er bei 136°.

0.1305 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0808 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₄. Ber. C 72.0, H 6.7.

Gef. » 72.4, » 6.8.

Der Ester löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rubinroter, rasch in braun übergehender Farbe. Alle Versuche, aus diesem Ester einen Methyl-phenyl-oxy-zimtsäureester zu gewinnen, sind bisher fehlgeschlagen, vielmehr erhält man nach sämtlichen Methoden das oben schon erwähnte



Diese Verbindung ist dem β -Phenylcumarin ähnlich und krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 79°. In Natronlauge löst es sich schwieriger, als die nicht methylierte Verbindung, in den meisten organischen Lösungsmitteln ist es löslich.

0.2312 g Sbst.: 0.6853 g CO₂, 0.1008 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.30, H 5.10

Gef. » 80.86, » 4.85.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.
Rostock, Januar 1908.

¹⁾ Bezüglich der Darstellung dieses Ketons s. die voranstehende Abhandlung.