

kohol, versetzt. Das ausfallende Natriumsulfat wurde nach einigem Stehen abfiltriert und das Filtrat verdunstet. Das Cinchoninsalz hinterblieb aber hierbei nur in Form eines klebrigen Sirups, der an der Luft zu einem Glase eintrocknete. Eine Fraktionierung ließ sich insofern durchführen, als die alkoholische Lösung bis zur gerade beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und dann langsam an der Luft verdunstet wurde. Da das Cinchoninsalz im Wasser recht schwer löslich ist, so fiel es allmählich aus, da der Alkohol zuerst wegduunstete. Die Lösung wurde milchig weiß, und das Salz schied sich in Form eines Öles ab, das bisher nicht krystallisierte. Immerhin wurden die einzelnen Fraktionen des Öles auf ihr Drehungsvermögen untersucht; alle ergaben die gleichen Werte, so daß eine Spaltung nicht stattgefunden hatte. Das Öl wurde abgehebert und im Vakuum getrocknet, wobei es zu einer völlig glasklaren, spröden Masse eintrocknete.

0.2040 g Sbst.: 0.0956 g BaSO_4 .

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2\text{SP}$. Ber. S 6.63. Gef. S 6.42.

Von der ersten Fraktion drehte eine 1.628-proz. alkoholische Lösung im-Dezimeterrohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 1.80° ; von der letzten Fraktion drehte eine 3.376-proz. Lösung um 3.72° . Im ersten Fall beträgt $[\alpha]_D = 11.06^\circ$, im letzten Fall beträgt es 11.02° . Es war also keine Spaltung eingetreten. Zur Vorsicht wurde noch aus der Lösung des Cinchoninsalzes das Bleisalz gefällt, dies mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Mutterlauge nach dem Abfiltrieren des Bleisulfids untersucht. Sie drehte polarisiertes Licht nicht.

Die wenigen, hier angeführten Versuche berechtigen natürlich noch nicht zu dem Schluß, daß die Verbindung wirklich nicht spaltbar ist; weitere Untersuchungen sollen hierüber Gewißheit schaffen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

85. R. Stoermer: Über die Umlagerung der stabilen Stereoisomeren in labile durch ultraviolettes Licht (II).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. Februar 1911.)

Vor nicht langer Zeit habe ich mitgeteilt, daß es gelingt, die hochschmelzenden stabilen Formen zahlreicher stereoisomerer Äthylenverbindungen durch Bestrahlung mit dem an ultravioletten Strahlen reichen Licht der Schottschen Quecksilberlampe in die niedrigschmelzenden labilen Formen umzulagern¹⁾, ein Verfahren, das bekanntlich bisher nur ausnahmsweise direkt zu verwirklichen war, während der umgekehrte Vorgang in unzähligen Fällen beobachtet werden konnte. Daß es sich bei der genannten Reaktion, die von mir hauptsächlich

¹⁾ B. 42, 4865 [1909].

an zahlreichen Abkömmlingen des *gem*-Diphenyl-äthylens¹⁾ und vor allem an vielen ungesättigten Säuren studiert worden ist, tatsächlich um eine Gesetzmäßigkeit von allgemeiner Gültigkeit handelt, scheint auch aus einzelnen neueren Untersuchungen hervorzugehen, bei denen wechselseitige Umlagerungen stereoisomerer Körper unter dem Einfluß des Sonnenlichts beobachtet worden sind. So haben vor allem Stobbe²⁾ und seine Schüler u. a. an verschiedenen stereoisomeren Ketonen gezeigt, daß sich diese wechselseitig bis zur Einstellung eines gewissen Gleichgewichts in einander umlagern, und Ciusa³⁾ fand, wie er mir freundlichst mitteilte, dasselbe für gewisse stereoisomere Aldoxime (Nitro- und Chlorbenzaldoxime), während für stereoisomere Diazocyanide vorläufig nur der Übergang einer labilen in eine stabile Form von ihm festgestellt wurde. Daß hochschmelzende stereoisomere Ketoxime sich bis zu einem bestimmten Betrage im ultravioletten Licht ebenfalls in die niedrighschmelzenden umlagern, habe ich inzwischen selbst festgestellt. Es ist zu erwarten, daß auch bei noch anderen Klassen von Stereoisomeren derartige Photoumlagerungen sich auffinden lassen werden, worüber Versuche im Gange sind.

Was die schon besonders eingehend untersuchten ungesättigten Säuren anlangt, so tritt bei allen die erwartete Umlagerung der hochschmelzenden in die niedrighschmelzende Modifikation ein, bisher mit alleiniger Ausnahme der Crotonsäure. Es ist indessen nicht unmöglich daß auch hier die Umwandlung — wenn auch nur zu einem sehr geringen Betrage — stattfindet und nur die noch nicht sehr ausgebildeten Trennungsmethoden die Isolierung kleiner Mengen von Isocrotonsäure nicht gestatten. Versuche in dieser Richtung sollen wiederholt werden. Es läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß durch Eintritt eines mehr negativierenden Substituenten in die Methylgruppe die Umlagerungsfähigkeit der Crotonsäure sich erheblich steigern lassen wird. Eine weitere Anomalie habe ich neuerdings bei der Mesaconsäure beobachtet. Es war in der vorläufigen Mitteilung angegeben worden; daß bei längerem Belichten dieser Säure eine starke Schmelzpunktdepression (von 202° auf ca. 130°) konstatiert werden konnte, daß aber der Schmelzpunkt der Citraconsäure (91°) nicht zu erreichen war. Es hat sich nun herausgestellt, daß letztere Säure überhaupt nicht nachweisbar ist und das Heruntergehen des Schmelzpunkts wahrscheinlich auf die Bildung einer Oxy- oder Methoxysäure zurückzuführen ist, deren Entstehung durch die Addition

¹⁾ A. 342, 1 [1905].

²⁾ z. B. B. 42, 566, 924 [1909]; A. 374, 241 [1910].

³⁾ R. A. L. [5] 15, II, 721 [1906].

von Wasser oder Methylalkohol an die additionsfähigere Citraconsäure zu erklären sein wird. Auch in anderen Fällen lassen sich derartige Additionen nachweisen.

Das neue Verfahren der Umlagerung befähigt dazu, die bisher unbekanntenen Alloformen zahlreicher ungesättigter Säuren aufzufinden, und die ersten Versuche in dieser Richtung¹⁾ ergaben sofort positive Resultate. So wurden mit großer Leichtigkeit die Alloformen der *o*-Chlor-zimtsäure, der *p*-Methoxy-zimtsäure und der Piperonyl-acrylsäure aufgefunden. Von diesen besitzt vor allem die zweite Säure ein gewisses Interesse. Während ihre hochschmelzende Form bekanntlich sehr schön die Erscheinung der flüssigen Krystalle zeigt, bietet die Alloform eine solche nicht, wohl aber sofort wieder nach der Rückumlagerung. Das Auftreten flüssiger Krystalle ist hier also an eine ganz bestimmte stereochemische Konfiguration gebunden. Die Auffindung der *allo-p*-Methoxy-zimtsäure beweist ferner, daß die stabile Form dieser Säure keineswegs identisch ist mit ihrer labilen, wie Rotarski²⁾ annahm.

In der vorläufigen Mitteilung habe ich kurz angegeben, daß sich die stabile Methylcumarsäure zu ca. 75% in die labile Methylcumarinsäure umlagert. Vergleicht man diesen Wert mit dem bei der strukturisomeren *p*-Methoxyzimtsäure erhaltenen, so fällt der verhältnismäßig viel geringere Prozentsatz an der Allosäure auf (nur ca. 25%), den man bei der Einstellung des Gleichgewichts erhält. Es ist nun nicht unwahrscheinlich, daß bei dem Säurepaar der Betrag der Umlagerung den größeren Wert erreicht, bei dem die Energiedifferenz am größten ist; es müßten sich also Methylcumar- und Methylcumarinsäure durch eine größere Verbrennungswärme unterscheiden, als die beiden *p*-Methoxyzimtsäuren. Da die Verbrennungswärmen aller dieser isomeren Säuren — mit verschwindend wenigen Ausnahmen — aber nicht bekannt sind, so habe ich mich nach dem überaus dankenswerten Entgegenkommen von Hrn. Prof. Auwers in Greifswald mit Hrn. Kollegen Roth daselbst vereinigt, der diese Bestimmungen mit dem dortigen Präzisionsinstrument ausführen wird. Auf die sich daraus ergebenden Folgerungen wird dann später zurückzukommen sein. Nach den wenigen, bisher vorliegenden Messungen sind die labilen Formen, so die Allozimtsäure und die Maleinsäure, die energiereicheren Formen, und es steht daher außer Zweifel, daß die Umlagerung der stabilen höherschmelzenden Formen in die niedriger schmelzenden labilen lediglich durch

¹⁾ W. Neckel, Über einige stereoisomere Säuren und ihre Umlagerung durch ultraviolettes Licht. Dissert., Rostock 1910.

²⁾ B. 41, 1996 [1908].

die dem System zugeführte Energie bewirkt wird, daß es sich dabei also um einen der selteneren umkehrbaren photochemischen Prozesse handelt, von denen erst in neuerer Zeit eine größere Anzahl bekannt geworden ist. Allerdings ändert sich selbst nach mehrmonatigem Stehen der belichteten Lösungen im Dunkeln der Betrag der gebildeten labilen Form noch nicht in erkennbarem Maße.

Auch zur Entscheidung von Konstitutionsfragen ist das neue Verfahren der wechselseitigen Umlagerungen durch ultraviolettes Licht ausgezeichnet brauchbar, da zwei isomere Verbindungen, bei denen Dimorphie ausgeschlossen ist und die durch ultraviolettes Licht nach einer oder gar nach beiden Richtungen isomerisiert werden, nach unseren heutigen photochemischen Erfahrungen als stereoisomer angesehen werden müssen. Schon in der früheren Arbeit mit Friderici¹⁾ über die stereoisomeren Anisylzimtsäuren habe ich vorläufig angestellte Versuche kurz mitgeteilt, wonach die Stereoisomerie von Cumar- und Cumarinsäuren als erwiesen anzusehen war. Trotzdem sind diese Versuche nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt worden, und zwar gerade mit den Cumarsäure-Derivaten, die früher²⁾ als besonders beweiskräftig für die strukturchemische Verschiedenheit der fraglichen Körperklasse ins Feld geführt wurden, den Mono- und Dimethyläthern der *o*-Nitro-cumar- und -cumarinsäure.

Der Versuch, den einen oder anderen Ester direkt in die isomere Verbindung umzulagern, der sehr beweisend gewesen wäre, ist niemals angestellt worden; es gelingt indessen ohne Schwierigkeit, sowohl Nitrocumarinsäuredimethylester in Lösung bei Gegenwart von etwas Jod durch Uviollicht in Nitro-cumarsäureester umzuwandeln³⁾, als auch Mono- und Dimethylester der *o*-Nitrocumarsäure in die entsprechenden Verbindungen der *o*-Nitro-cumarinsäure umzulagern⁴⁾. Bekanntlich ist die Frage, warum der Dimethylester der Nitrocumarsäure durch kochende Sodalösung nur halb, der der Nitrocumarinsäure so leicht ganz verseift wird, nicht nur für die strukturchemische Erklärung herangezogen, sondern auch gerade durch die Verhältnisse der räumlichen Lagerung erklärt worden⁵⁾: *in der cis-Konfiguration wird der Einfluß der Nitrogruppe auf das Methoxyl durch die Nachbarschaft der gleichfalls negativen Carboxylgruppe verstärkt werden können, während in der trans-Konfiguration die Carboxylgruppe zu entfernt von dem Methoxyl steht, um diesen verstärkenden Einfluß ausüben zu können*, eine Erklärung, der auch widersprochen worden ist⁶⁾.

¹⁾ B. 41, 324 [1908]. ²⁾ v. Miller und Kinkel, B. 22, 1705 [1889].

³⁾ B. 41, 324 [1908]. ⁴⁾ Neuere Versuche mit Hrn. Neckel.

⁵⁾ V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch II, 676.

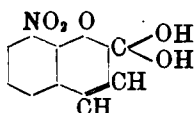
⁶⁾ Michael und Lamb, Am. 36, 558 [1906].

Ich habe diese Frage experimentell zu lösen gesucht durch Versuche, die an der ähnlich gebauten Nitro-methoxy-benzoesäure und dem Nitro-methoxy-benzaldehyd



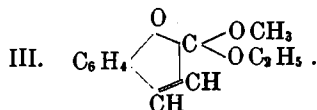
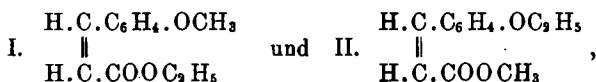
angestellt wurden: wie zu erwarten, ließen sich beide, letzterer sogar noch etwas leichter, durch Kochen mit Sodalösung verseifen. Es handelt sich also offenbar lediglich um die auflockernde Wirkung des Carbonyls in der räumlich nahen Carboxyl- wie Aldehydgruppe, und die Übertragung dieses Befundes auf die obigen Isomeren erscheint soweit auch experimentell begründet.

Es bleibt daher für Cumar- und Cumarinsäure nur noch die stereochemische Auffassung übrig, die auch durch die Versuche von Borsche¹⁾ und besonders durch die Überlegungen Vorländers²⁾ gestützt wird, wonach Dioxylactone wie etwa



überhaupt keine sauren Eigenschaften haben können und derartige Formeln für Maleinsäure, Cumarinsäure usw. zu verwerfen sind. Auch die Untersuchungen von Wegscheider³⁾ lassen die Annahme solcher Dioxylactonformeln als kaum zulässig erscheinen.

Weitere Untersuchungen über die Konstitution der Cumarinsäure erscheinen kaum noch erforderlich; gleichwohl habe ich eine solche noch mit den gemischten Estern dieser Säure angestellt, da nach stereochemischer Auffassung Methyl-cumarinsäure-äthylester (I) und Äthyl-cumarinsäure-methylester (II) verschieden, nach strukturchemischer Deutung (III) identisch sein müssen.



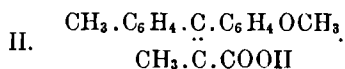
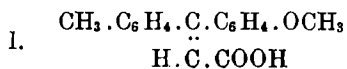
Wie zu erwarten, liefern beide Ester, die sich im Siedepunkt nur unwesentlich unterscheiden, bei der Verseifung jeder nur die zugehörige

¹⁾ B. 37, 346 [1904]. ²⁾ B. 34, 1635 [1901]. ³⁾ B. 36, 1543 [1903].

Alkylcumarinsäure, und zwar in ganz reinem Zustande ohne jede Beimengung der anderen Säure, während, wenn die Ester nach III zusammengesetzt wären, ein Gemisch der Säuren oder vielmehr Cumarin zu erwarten gewesen wäre¹⁾.

Die angeführten Untersuchungen über die photochemischen Umlagerungen der *o*-Cumarsäuren und ihrer Derivate beweisen die völlige Analogie dieser mit allen übrigen Zimtsäuren, sowie mit Fumar- und Maleinsäure. Was für die Umlagerung der freien Säuren gilt, gilt ebenso für alle ihre Derivate, Ester, Amide, Alkylamide, Salze: bei allen diesen Verbindungsklassen ist die Umlagerung der stabilen in die labile Form durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht möglich und ausgeführt worden, doch sind die Mengen der Umlagerungsprodukte verschieden und offenbar auch abhängig vom Lösungsmittel. Auch Ausnahmen sind beobachtet worden; während fumarsaures Natrium (das Mononatriumsalz ist noch nicht geprüft) gar nicht umgelagert wird (freie Fumarsäure bis zu 30%), geht das *p*-methoxyzimtsaure Natrium zu etwa 25% in das Allosalz über, und methylcumarsaures Pyridin lagert sich gerade so um wie freie Methylcumarsäure. Bei den Amidn ist die Umlagerung zuweilen noch etwas größer als bei den freien Säuren. Die Umlagerung der Alkalisalze der Säuren ist besonders von präparativer Bedeutung geworden für die Herstellung von Alloformen, wenn die Löslichkeit der stabilen Säuren sehr gering ist.

Schon in der vorläufigen Mitteilung habe ich darauf hingewiesen, daß α -methylierte ungesättigte Säuren viel schwerer umgelagert werden, als nicht methylierte. Während Fumarsäure sich bis zu 25—30% in Maleinsäure umlagert, setzt die Mesaconsäure, wie oben erwähnt, der Umlagerung großen Widerstand entgegen. Ganz Analoges ist bei der *o*-Anisyl-zimtsäure und der *o*-Anisyl- α -methyl-zimtsäure festgestellt worden: während die nicht methylierte Säure bis zu 50% in das labile Isomere übergeht, gelingt die Umlagerung bei der α -Methylsäure nur zu etwa 5%. Ebenso verhalten sich nach Versuchen des Hrn. Finger die *o*-Anisyl-toluzimtsäure (I) und ihr α -Methylderivat (II); erstere lagert sich zu 40—45%, letztere zu nur 15% um.



¹⁾ Eine vor kurzem erschienene Arbeit von Clayton, C. 1911, I, 138 (Soc. 97, 2102 [1910]) ist von ähnlichen Gesichtspunkten aus unternommen worden. Der Methyläther des 5-Nitro-cumarinsäure-äthylesters besitzt einen anderen Schmelzpunkt als der Äthyläther des 5-Nitro-cumarinsäure-methylesters.

Dieselbe Erscheinung wiederholt sich auch bei den entsprechenden Amidn der Säuren. Auch hier wird voraussichtlich der geringere Betrag der Umlagerung mit der geringeren Energiedifferenz zusammenhängen, wie weitere Untersuchungen zeigen sollen.

Unter bestimmten Bedingungen scheinen sich auch gewisse Substanzen unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes an die Doppelbindungen der Säuren oder deren Alloformen addieren zu können; so wurden Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuten, daß sich z. B. Essigsäure an das Molekül der *o*-Chlorzimtsäure, Äthylalkohol an das der Fumarsäure anlagern kann, doch ist der Betrag nur gering, und die Isolierung kleiner Mengen der Anlagerungsprodukte aus dem Gemische der Isomeren bereitet Schwierigkeiten. Dieser Punkt bedarf daher noch genauerer Untersuchung.

Experimentelles.

Cumarsäure und Cumarin (Fr.)¹⁾.

Löst man sorgfältig gereinigte Cumarsäure (vom Schmp. 214°, nicht 207—208°, wie mehrfach angegeben²⁾) in Benzol oder in Methyl- oder Äthylalkohol und setzt diese Lösung im Uviolglas in einer Entfernung von 1—2 cm den Strahlen der Schottischen Uviolampe aus, so macht sich schon nach wenigen Stunden der Geruch nach Cumarin bemerkbar, der mit der Belichtungsdauer zunimmt. Wie nach mehrfacher Wiederholung der Versuche unter steigender Dauer der Bestrahlung bis zu 6—7 Tagen festgestellt wurde, verläuft die Umlagerung (auch bei Gegenwart von etwas Jod, das aber bei den späteren Versuchen immer fortgelassen wurde) aber nur bis zu einem Gleichgewichtszustand, nämlich bis sie den Betrag von ca. 75 % der angewandten Cumarsäure erreicht hat. Diesen, wie auch den im Folgenden angegebenen Zahlen des Umlagerungsbetrages haften naturgemäß kleine Ungenauigkeiten an, die auf die Trennungsmethode zurückzuführen sind. Die Trennung läßt sich in diesem Falle leicht bewirken durch Ausziehen der — nach dem Verdampfen des Lösungsmittels — sodaalkalisch gemachten Lösung durch Äther, woraus reines Cumarin vom Schmp. 70° erhalten wurde.

Der umgekehrte Versuch, Cumarin in Cumarsäure umzuwandeln, ist schon wiederholt angestellt worden, zuletzt von Michael³⁾, der es

¹⁾ In den nachfolgenden Angaben, die auch die erste Mitteilung vervollständigen, sind die Namen meiner Mitarbeiter Friderici, Bräutigam und Neckel durch deren Anfangsbuchstaben Fr., B. und N. gekennzeichnet.

²⁾ Tiemann und Herzfeld, B. 10, 286 [1877].

³⁾ An. 36, 580 [1906].

bei Gegenwart von Wasser durch Digerieren mit Jod umzulagern versuchte. Auch durch Kochen mit verdünnten Säuren wurde es nicht verändert. Ultraviolettes Licht ist, wie wir feststellten, ebenfalls nicht imstande, die Umlagerung hervorzurufen, doch wurde der Versuch in alkalischer Lösung noch nicht ausgeführt.

Andererseits ist die Umlagerung von Cumarin in Cumarsäure durch Kochen mit starker Lauge oder Natriumalkoholat schon länger bekannt¹⁾, so daß die Möglichkeit wechselseitiger Umwandlung gegeben ist.

Umlagerung der Methyl-cumarsäure in Methyl-cumarinsäure (St. und Fr.).

Die Darstellung der Methylcumarsäure erfolgt am bequemsten durch Erwärmen einer alkalischen Lösung von Cumarsäure (10 g auf 7.5 g NaOH) mit Dimethylsulfat (20 g) und Verseifen des Doppolesters mit Natronlauge. Sie ist schwer löslich in Ligroin, Benzol und Methylalkohol und wird am besten aus letzterem umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 183°.

In ebenso guter Ausbeute läßt sich Methylcumarinsäure darstellen durch Auflösen von Cumarin in der berechneten Menge Natronlauge (2 Mol. NaOH) unter Zusatz von etwas Alkohol, Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade zu einem zähen Sirup und darauf folgende Behandlung mit Dimethylsulfat (2 $\frac{1}{4}$ Mol.) in der Kälte während 4—5 Stdn. Der ausfallende Ester wird mit Natronlauge verseift, die nach dem Ansäuern ausfallende Säure aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Säure schmilzt gewöhnlich bei 88—89°, rein bei 91°.

Perkin²⁾ hatte festgestellt, daß Methylcumarinsäure $C_6H_4(OCH_3)$.CH:CH.COOH durch Belichten in Methylcumarsäure übergeht. Wir haben seine Versuche wiederholt und können sie bestätigen, fanden aber, daß sich so niemals eine vollkommene Umwandlung erzielen läßt, während sie durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, leicht zu erreichen ist.

Belichtet man hingegen Methylcumarsäure (am besten in methylalkoholischer Lösung) an der Uviollampe, so findet eine beträchtliche Umwandlung der stabilen Säure in die labile statt, und die Umlagerung führt bei genügend langer Belichtungsdauer (ca. 150 Stdn.) zu demselben Verhältnis beider Säuren, zu dem man auch gelangt, wenn Methylcumarinsäure ebenso belichtet wird. Immer haben wir ca. 75 % Methylcumarinsäure neben etwa 25 % Methylcumarsäure gefunden. In nahezu dem gleichen Verhältnis stehen die beiden Säuren,

¹⁾ Delalaude, A. 45, 333 [1843]; Fittig und Ebert, A. 216, 146 [1883].

²⁾ Soc. 31, 421 [1877]; 39, 410 [1881].

wenn die Belichtung der Methylcumarsäure in Pyridin vorgenommen wird.

Die Trennung gelingt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, im letzteren Falle besonders leicht folgendermaßen:

Die 7 Tage belichtete Pyridinlösung wird mit Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Säure (etwas weniger als ein Drittel) abfiltriert. Dieser Niederschlag ist etwas verunreinigte Methylcumarsäure (Schmp. 165—180°) und durch Umkrystallisieren leicht zu reinigen. Das pyridinhaltige Filtrat wird mehrfach mit Äther ausgezogen und liefert etwas mehr als $\frac{2}{3}$ bei 83° schmelzender Methylcumarsäure, die aus Alkohol umkrystallisiert, scharf bei 90—91° schmilzt.

An diesen beiden und den folgenden äthylirten Säuren wurde durch zahlreiche Versuche festgestellt, daß die Umlagerung lediglich auf die Wirkung der blauen und ultravioletten Strahlen zurückzuführen ist, während rote und gelbe Strahlen ohne jede Wirkung sind. (Vergl. die erste Mitteilung¹⁾.)

Äthyl-cumar- und -cumarinsäure (St. und Fr.).

Die beiden Säuren gewinnt man zweckmäßig in ähnlicher Weise, wie es oben für die Methyläthersäure angegeben ist, unter Verwendung von Diäthylsulfat.

16.4 g Cumarsäure wurde in 200 g Wasser unter Zusatz von 11.2 g Kalihydrat gelöst und mit 31 g gut gewaschenem Diäthylsulfat allmählich unter Umschütteln und Erwärmen versetzt. Der abgeschiedene Diäthylester wurde nach Zusatz von Natronlauge unter Kochen verseift, die klare Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die abgenutzte Säure durch Umkrystallisieren aus Benzol und danach aus Methylalkohol rein erhalten. Schmp. 133—134°.

Zur Darstellung der Äthyl-cumarinsäure werden 14.6 g Cumarin ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 11.2 g Kalihydrat ($\frac{2}{10}$ Mol.) unter Zusatz von 30 g Wasser und 10 g Alkohol auf dem Wasserbad eingedampft, das Produkt mit 30 g Wasser verdünnt und mit 31 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) gewaschenem Diäthylsulfat allmählich unter Schütteln und gelindem Erwärmen versetzt. Der Doppel-ester wird wie oben verseift, und die gefällte Säure aus verdünntem Methylalkohol in derben Krystallen vom Schmp. 103—104° erhalten.

Löst man Äthylcumarsäure in Alkohol oder Methylalkohol und setzt die Lösung längere Zeit den Strahlen der Uviolampe aus, so findet sehr bald Umlagerung in die Äthylcumarsäure statt. Nach 6-tägiger Bestrahlung ist die Umwandlung, abgesehen von geringen Spuren einer wahrscheinlich polymeren, bei 202° schmelzenden Säure, fast vollkommen. Umgekehrt bleibt Äthylcumarsäure, in Methylalkohol gelöst, bei der gleichen Behandlung unverändert. Bewirkt

¹⁾ B. 42, 4867 [1909].

man die Umlagerung der stabilen Säure in wäßriger, sodaalkalischer Lösung, so ist der Vorgang genau der gleiche, und nach 6 $\frac{1}{2}$ -tägiger Belichtung ist keine Äthylcumarsäure mehr vorhanden: die ausgefällte umkrystallisierte Säure schmilzt bei 102—103° und gibt mit reiner Äthylcumarsäure keine Depression.

Die von Liebermann und Kühling¹⁾ bewirkte Umlagerung der Methylcumarsäure durch Erwärmen mit einer Jodlösung ist von Michael und Lamb²⁾ auf die Äthylcumarsäure übertragen worden. Wir wiederholten diese Versuche, wandten aber auf 1.5 g Säure nur 0.005 g Jod in 35 g Schwefelkohlenstoff an und erhitzen mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Es trat keine Umlagerung ein. Dasselbe Ergebnis wurde erzielt, als 0.01 g Jod bei einer Ausdehnung der Kochzeit auf 8 Stdn. angewandt wurde. In gleicher Weise blieben Versuche mit 0.15 g, 0.5 g, 1.0 g und 1.5 g Jod erfolglos, während bei Anwendung von 3 g Jod (nach den Michaelschen Angaben) Umlagerung erfolgte. Hier standen wir vor der Tatsache, daß die Menge des Katalysators von Einfluß sein kann, aber selbst bei der Menge von 3 g Jod blieb die Umlagerung bei mehreren Versuchen ohne ersichtlichen Grund aus, während sie — auch in völliger Dunkelheit — bei anderen wieder eintrat. Daß die eintretende Umlagerung nicht auf eine etwaige Wärmewirkung zurückzuführen ist, ging daraus hervor, daß Äthylcumarsäure bei 18-stündigem Erhitzen in Schwefelkohlenstoff nicht die geringste Veränderung im Schmelzpunkt erlitt.

Propyl-cumar- und -cumarsäure, $C_6H_4 \begin{cases} O C_2H_5 \\ CH:CH.COOH \end{cases}$ (N.).

Die Darstellung der Propyl-cumarsäure haben wir, um an Jodpropyl zu sparen, in der Weise vorgenommen, daß 10 g des leicht zugänglichen Cumarsäuremethylesters, $C_6H_4(OH).CH:CH.COOCH_3$ ³⁾, ($\frac{6}{100}$ Mol. = 10.7 g) in Alkohol gelöst, mit einer Auflösung von 1.4 g Natrium ($\frac{6}{100}$ Mol.) in Alkohol und dann mit 11.2 g *n*-Propyljodid ($\frac{6}{100}$ Mol. = 10.2 g) versetzt und das Gemisch 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Als danach noch Fluorescenz bemerkbar war, wurden noch einige Gramme Propyljodid hinzugegeben und noch 2 Stunden erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht wurde nach Zusatz von Kalilauge der Doppellester verseift und nach dem Verdünnen mit Wasser die Propylcumarsäure durch Salzsäure ausgefällt.

Die Säure schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 104—105°. Sie krystallisiert aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in glänzenden Nadeln.

¹⁾ B. 23, 2514 [1890]. ²⁾ Am. 36, 579 [1906].

³⁾ Darstellung s. w. u.

0.1870 g Sbst.: 0.4753 g CO₂, 0.1153 g H₂O.
 C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.86, H 6.84.
 Gef. » 69.32, » 6.89.

Die Darstellung der Propyl-cumarinsäure entsprach ganz der der Alkylcumarinsäuren von Ebert¹⁾ aus Cumarin, Natriumalkoholat und Jodalkyl. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten Säure lag bei 83—84°.

0.2875 g Sbst.: 0.7402 g CO₂, 0.1773 g H₂O.
 C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.86, H 6.84.
 Gef. » 70.22, » 6.90.

Die Löslichkeit der letzteren Säure in Petroläther beträgt bei 18° 0.301 %, während die der Propylcumarsäure 0.106 % ist.

Beide Säuren gehen durch mehrstündige Einwirkung von Natriumamalgam auf dem Wasserbade in dieselbe Propyläther-melilotsäure, C₆H₄(OC₃H₇).CH₂.CH₂.COOH, vom Schmp. 63° über, die aus Ligroin in stark elektrischen Krystallen herauskommt.

0.2529 g Sbst.: 0.6430 g CO₂, 0.1838 g H₂O.
 C₁₂H₁₆O₃. Ber. C 69.20, H 7.75.
 Gef. » 69.34, » 8.13.

Belichtet man Propylcumarsäure, in Methylalkohol gelöst, an der Uviollampe, so ist nach 8—10 Tagen der Gleichgewichtszustand zwischen den Stereoisomeren erreicht, der auch bei 30-tägiger Belichtung keine Änderung mehr erleidet. Löst man nach dem Verdampfen des Alkohols den Rückstand in kochendem Ligroin, so krystallisieren zunächst in ziemlich großer Menge Nadeln vom Schmp. 83—84° aus, denen dann kleine halbkugelförmige Krystalldrusen folgen, die — mechanisch getrennt — bei 103—104° schmelzen. Man gewinnt hierbei nahezu 85 % der labilen Propylcumarinsäure.

Belichtet man diese letztere Säure in ätherischer Lösung bei Gegenwart von einer Spur Brom drei Stunden an der Sonne, so ist die gebildete Propylcumarsäure beim Umkrystallisieren aus Ligroin leicht an der charakteristischen Krystallform und dem Schmp. 104° zu erkennen. Die Umlagerung war in diesem speziellen Fall zu ca. 25 % erfolgt.

Amide der Alkyl-cumar- und -cumarinsäuren und ihre Umlagerungen.

Methyl-cumar- und -cumarinsäure-amid. (Br.)

Vor vielen Jahren hat Perkin²⁾ schon angegeben, daß die Darstellung des Methylcumarinsäureamids nicht gelingt, daß man vielmehr

¹⁾ Am. 216, 142 [1883].

²⁾ Soc. 31, 422 [1877].

immer Methylcumarsäureamid erhält, wenn man Phosphorpentachlorid auf die labile Säure als solche oder auf ihre Schwefelkohlenstofflösung einwirken läßt, daß also, offenbar unter der Einwirkung der abgespaltenen Salzsäure, immer eine Umlagerung erfolgt. Wir haben diese Angaben nachgeprüft und sind unschwer zu dem Methylcumarinsäure-amid gelangt, wenn man statt Schwefelkohlenstoff Äther als Verdünnungsmittel anwendet. Man löst die Säure in absolutem Äther, versetzt unter Abkühlen mit Eis mit der berechneten Menge des Phosphorchlorids und nach dessen Auflösung mit eiskaltem konzentriertem Ammoniak, wobei eine Ausscheidung noch nicht stattfindet. Man trennt dann die Ätherschicht von der wäßrigen, aus der sich bei stärkerem Abkühlen allmählich etwas Methylcumarsäureamid vom Schmp. 194—195° (Perkin 191—192°) abscheidet. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Abdunsten des Lösungsmittels neben etwas stabilem Amid, das mechanisch entfernt wurde, ein Öl von zimtartigem Geruch, das in einer Kältemischung allmählich fest wird und nach dem Verreiben mit Ligroin und etwas Gasolin in dieser Form verbleibt. Man krystallisiert die Verbindung alsdann aus Schwefelkohlenstoff um und erhält schneeweiße voluminöse Nadelchen vom Schmp. 62.5—63.5°, Methyl-cumarinsäure-amid, leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

0.0989 g Sbst.: 7.1 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.9. Gef. N 8.2.

Dieselbe Verbindung erhält man durch Umlagerung des stabilen Methyl-cumarsäure-amids vom Schmp. 194°, wenn man eine alkoholische Lösung dieses Körpers 8 Tage den Strahlen der Uviolampe aussetzt, in einer Ausbeute von ca. 50%. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels behandelt man den Rückstand mit Äther, worin das stabile Amid viel schwerer löslich ist, verreibt den Verdunstungsrückstand des Äthers unter guter Abkühlung mit Ligroin und krystallisiert nach dem Erstarren der Substanz diese aus Schwefelkohlenstoff um, woraus dieselben Nadelchen wie oben vom Schmp. 62.5—63.5° resultieren, die mit dem synthetischen Produkt keine Depression geben. Auch der charakteristische Geruch des labilen Amids war wieder deutlich wahrnehmbar. Auf die Darstellung der reinen Säurechloride wurde, da sie voraussichtlich ölig sein dürften, kein besonderer Wert gelegt¹⁾.

¹⁾ Bei späterer Durchsicht der Literatur fand ich, daß Liebermann das Chlorid der Isozimtsäure in ähnlicher Weise unter Verwendung von Ligroin gewonnen (B. 23, 2514 [1890]), aber keine Derivate davon dargestellt hat.

Amide der Äthyl- und Propyl-cumar- und
-cumarinsäuren. (Br., N.)

Äthylcumar- und Äthylcumarinsäureamid lassen sich in ganz analoger Weise aus den reinen Säuren gewinnen; beide sind in Äther ziemlich schwer löslich und fallen daher nach dem Zusatz des Ammoniaks alsbald aus der ätherischen Lösung aus. Beide bilden, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße seidenglänzende Nadelchen, der Schmelzpunkt des Äthyl-cumarsäureamids liegt bei 161° , der des Äthylcumarinsäureamids bei $115-116^{\circ}$.

Analyse des stabilen Amids I.: 0.1269 g Sbst.: 8.5 ccm N (21° , 750 mm).

Analyse des labilen Amids II.: 0.1029 g Sbst.: 6.9 ccm N (21° , 750 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. N 7.3. Gef. N I. 7.5, II. 7.5.

Belichtet man Äthylcumarsäureamid in äthylalkoholischer, mit Kohlensäure überschichteter Lösung eine Woche an der Uviolampe, so erhält man nach dem Abdunsten des Lösungsmittels schon fast reines labiles Amid vom Schmp. $106-109^{\circ}$, das aus Alkohol umkrystallisiert den obigen Schmp. $115-116^{\circ}$ aufweist. Die Rückumlagerung in das stabile Amid ist uns so nicht gelungen, eine vollständige Analogie mit der freien Säure, während bei der Methylverbindung ein deutlicher Unterschied gegenüber der freien Säure vorhanden ist.

Die Gewinnung der Amide der Propyl-cumar- (I.) und Propylcumarinsäure (II.) erfolgt genau in derselben Weise; ersteres schmilzt, aus Methylalkohol krystallisiert, bei 145° , letzteres bei 104° . Auch hier scheiden sich beide Amide direkt aus der Ätherlösung aus.

0.1035 g Sbst. I.: 6.35 ccm N (18° , 756.5 mm).

0.1373 g Sbst. II.: 8.40 ccm N (19° , 747 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N$. Ber. N 6.8. Gef. N I. 7.1, II. 7.0.

Die Umlagerung des Propylcumarsäureamids in die labile Verbindung ist in methylalkoholischer Lösung nach 7-tägiger Uviolbestrahlung eine so gut wie quantitative. Man beobachtet zunächst den Schmp. $93-97^{\circ}$, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 103° . Hochschmelzendes Amid wurde nicht aufgefunden.

Cumarsäure-methylester, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH} \end{matrix} : \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3$. (Fr.)

Die Aussicht, den Ester der Cumarsäure auf dem üblichen Wege — Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung — zu gewinnen, war nicht sehr groß, da nach den Angaben der Literatur die Säure durch rauchende Bromwasserstoffsäure glatt in Cumarin übergeht. Gleichwohl gelingt so die Darstellung des Cumarsäure-

methylesters mit großer Leichtigkeit¹⁾. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt der Ester zunächst als Öl aus, wird aber dann bald fest und schmilzt, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, worin er schwer löslich ist, bei 140°. In Alkali mit gelber Farbe löslich, ohne Fluorescenz.

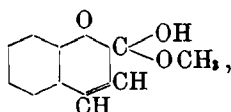
0.1403 g Sbst.: 0.3487 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.4, H 5.6.

Gef. » 67.7, » 5.4.

Nach dem Verseifen mit Alkali oder nach dem Behandeln mit Ammoniak wird reine Cumarsäure zurückerhalten. Mit Hilfe von Phenylisocyanat ein Urethan darzustellen, gelang nicht, das erhaltene zähe Harz wurde auf keine Weise krystallin.

Die Hoffnung, aus diesem gut krystallisierenden Ester durch Belichtung einen einfachen Abkömmling der im freien Zustand nicht darstellbaren Cumarinsäure zu erhalten, hat sich leider nicht verwirklichen lassen. Nach 142-stündiger Belichtung der methylalkoholischen Lösung wurde glatt Cumarin erhalten, und alle Versuche, den intermediär gebildeten Cumarinsäureester zu fassen, mißlingen. Da nach strukturchemischer Auffassung Methylcumarinsäure und Cumarinsäuremethylester identisch sein sollten,



so ergibt sich aus dem unterschiedlichen Verhalten beider Körper ein weiteres Argument gegen diese Auffassung. Versuche, den Cumarinsäureester aus Cumarin, Methylalkohol und Salzsäure darzustellen, mißlingen.

Über Benzoyl-cumarsäuremethylester siehe weiter unten.

Acetyl-cumarsäure und Acetyl-cumarinsäure.

Von diesem Isomerenpaar ist bis heute nur die Acetyl-cumarsäure bekannt, gewonnen als Nebenprodukt bei der Perkinschen Synthese des Cumarins von Tiemann und Herzfeld²⁾. Sie läßt sich auch aus *o*-Cumarsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid,

¹⁾ Vor kurzem hat Posner, J. pr. [2] 82, 425 [1910], aus Cumarsäure und 2% Salzsäure enthaltendem absolutem Alkohol in ähnlicher Weise den Cumarsäureäthylester gewonnen, der schon vorher von Fries und Klostermann aus Cumarin und Natriumäthylat dargestellt worden war (A. 362, 11 [1908]).

²⁾ B. 10, 284 [1877].

Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Benzol und darauf aus Schwefelkohlenstoff erhalten. Schmelzpunkt, wie angegeben, 146°.

Die Acetyl-cumarinsäure habe ich nach folgendem Verfahren leicht erhalten.

7.3 g Cumarin ($\frac{1}{20}$ Mol.) werden mit 4 g Natronhydrat ($\frac{1}{10}$ Mol.), wenig Wasser und etwas Alkohol auf dem Wasserbad in Lösung gebracht, eingedampft und der salbenartige Rückstand kalt nach und nach mit 5.1 g Acetanhydrid ($\frac{1}{20}$ Mol.) unter beständigem Durchrühren unter Eiskühlung versetzt, wobei alles weiß und schließlich hart wird. Nach 18 Stunden wird die Masse mit Wasser aufgenommen, wobei unverändertes Cumarin ausfällt und acetylcumarinsaures Natrium in Lösung geht. Das Filtrat wird ausgeäthert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die Säure ölig ausfällt, aber nach dem Verdunsten ihrer Ätherlösung im evakuierten Exsiccator bald nadelig erstarrt. Ausbeute 4.5 g, zuweilen weniger.

0.1472 g Subst.: 0.3476 g CO₂, 0.0615 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₄. Ber. C 64.1, H 4.8.

Gef. » 64.3, » 4.6.

Die Säure schmilzt, aus Schwefelkohlenstoff unkrystallisiert, bei 85°, löst sich glatt in Soda und wird durch längeres Kochen mit Wasser spurenweise in Cumarin verwandelt. Kocht man dagegen kurze Zeit mit Natronlauge, so wird die farblose Lösung alsbald gelb, und nach dem Ansäuern fällt krystallinisch werdendes Cumarin aus. Die Säure ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als Acetylcumarsäure, leicht löslich in Methylalkohol und Äther, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff.

Bei mehrfachen, bis zu 140 Stunden ausgedehnten Belichtungsversuchen, die von Dr. Friderici kontrolliert wurden, erwies sich als vollkommen lichtstabil. Andererseits wird Acetylcumarsäure schon nach 72 Stunden teilweise, nach 140 Stunden vollkommen in Acetylcumarinsäure umgelagert, wobei gleichzeitig immer eine geringe Menge Cumarin entsteht.

Benzoyl-cumar- und -cumarinsäure und ihre Ester,

(Teilweise mit Dr. Friderici.)

Während die Cumarsäure der Acetylierung keine Schwierigkeit entgegensetzt, kann sie durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge nicht benzoyliert werden, wie bei zahlreichen Versuchen festgestellt wurde: es entstehen Gemische von schwer trennbaren Substanzen, zum Teil anhydridähnlichen Körpern. Dagegen läßt sich die Benzoyl-cumarinsäure ohne Schwierigkeit gewinnen.

7.3 g Cumarin ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden mit 4 g Natronhydrat ($\frac{1}{10}$ Mol.) und etwas Wasser unter Zusatz von Alkohol eingedampft, zuletzt am besten im Heizexsiccator, dann mit 6.4 g Benzoylchlorid (etwas weniger als $\frac{1}{20}$ Mol.),

das mit Äther verdünnt ist, unter stetem Durchrühren versetzt. Sowie die bald eintretende Reaktion vorüber ist, wird alles in Wasser klar gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene halb feste Masse wird in Soda aufgenommen, die geringen Mengen Cumarin durch Äther entfernt, die Lösung nach größerer Verdünnung wieder durch Mineralsäure gefällt. Dann nimmt man die ausgeschiedene Fällung mit Äther auf und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein beim Reiben allmählich erstarrendes Öl, das in heißem Schwefelkohlenstoff gelöst wird. Das hieraus ausfallende feine Krystallpulver wird nochmals aus demselben Mittel umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge fällt beim Eindunsten zuweilen eine größere Menge einer öligen bis harzigen Säure.

Die Benzoylcumarinsäure schmilzt bei 96—97°, bildet sehr elektrische, derbe Krystalle und löst sich farblos in Soda. Die Lösung wird beim Kochen gelb, und Säuren fällen dann daraus ein Gemisch von Benzoessäure und Cumarin.

0.2320 g Subst.: 0.6078 g CO₂, 0.0917 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.6, H 4.5.

Gef. » 71.4, » 4.4.

Bei mehrfachen, von Dr. Friderici vorgenommenen Belichtungsversuchen erwies sie sich als ganz stabil. Es bilden sich dabei indessen Spuren einer bei 222° schmelzenden Säure, die aber durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert wurde und wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

Während Benzoylcumarsäure, wie erwähnt, nicht darstellbar war, gelang es leicht, ihren Methylester durch Benzoylieren des vorher beschriebenen Cumarsäuremethylesters zu erhalten. Man schüttelt unter gelindem Erwärmen 1.2 g des Esters in Wasser mit 1.4 g Benzoylchlorid bei Gegenwart von Soda. Das bald zähe werdende Produkt erstarrt nach und nach und wird nach dem Auswaschen und Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert, woraus es in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 87° herauskommt. Der Benzoyl-cumaräuremethylester ist unlöslich in Soda und kalter Natronlauge; beim Erwärmen mit letzterer entsteht, wie nachgewiesen wurde, neben Benzoessäure Cumarsäure.

0.0931 g Subst.: 0.2464 g CO₂, 0.0397 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.3, H 4.9.

Gef. » 72.2, » 4.7.

Der stereoisomere Benzoyl-cumarinsäure-methylester läßt sich folgendermaßen gewinnen:

Man löst 2 g Benzoylcumarinsäure in 40 g Wasser und 0.4 g Kalihydrat und versetzt diese Lösung mit 1.27 g Silbernitrat. Das citronengelbe, beim Trocknen leicht grau werdende Silbersalz wird trocken mit 3 g Jodmethyl und 20 ccm absolutem Äther gelinde auf dem Wasserbad erwärmt, die äthe-

rische Lösung dann nach dem Abfiltrieren vom Jodsilber eingedunstet. Das hinterbleibende Öl erstarrt nach einigen Tagen, und beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man stark lichtbrechende Krystalle.

Der Benzoyl-cumarinsäuremethylester ist ziemlich leicht löslich in Lösungsmitteln, unlöslich in Soda und kalter Natronlauge und schmilzt bei 46°. Beim Kochen mit Alkali erhält man alsbald eine gelbe Lösung, aus der beim Ansäuern Cumarin leicht isolierbar ist.

0.1651 g Sbst.: 0.4367 g CO₂, 0.0774 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.3, H 4.9.

Gef. » 72.14, » 5.24.

Vorgenommene Belichtungsversuche zeigten, daß der letztgenannte Ester an der Uviolampe nicht wesentlich verändert wird, also lichtstabil ist, während beim Benzoyl-cumarsäureester Umlagerung eintrat. Doch konnte nicht erwiesen werden, daß die Umlagerung, wie erwartet wurde, eine vollständige war.

Der erste Belichtungsversuch mit dem letzteren Ester (72 Stunden) ergab nach dem Verjagen des Methylalkohols ein Öl, das nicht mehr erstarrt und deshalb verseift wurde. Beim Ansäuern entstand eine schmierige Fällung, die einen sodaunlöslichen Anteil enthielt, Cumarin, wie durch Schmelzpunkt und Mischprobe bewiesen wurde. Der sodalösliche Teil bestand aus einem Gemisch von Benzoesäure und Cumarsäure, die sich durch Schwefelkohlenstoff trennen ließen. Die Isolierung des Cumarins beweist die teilweise Umlagerung.

Bei dem zweiten Belichtungsversuch von 132 Stunden resultierte ein beim Impfen mit etwas Benzoylcumarinsäureester allmählich erstarrendes Öl, das dann mit Methylalkohol gewaschen und auf Ton gepreßt, den Schmp. 38–40° zeigte. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnte neben etwas Benzoylcumarsäureester ein allmählich wiederum erstarrendes Öl erhalten werden, offenbar ein Gemisch der beiden Ester, das nicht weiter trennbar war. Beim Verseifen mit Alkali, Ausfällen mit Säure und Aufnehmen der Fällung mit Sodalösung ließ sich leicht ein erhebliches Quantum des bald krystallisierenden Cumarins (Schmp. 68°) isolieren.

Methyl-cumarinsäure-äthylester und Äthyl-cumarinsäure-methylester.

Die Gewinnung dieser gemischten Ester erfolgte zuerst aus den entsprechenden Alkylcumarinsäuren über die Silbersalze hinweg, aber ich machte dabei die Erfahrung, daß zuweilen beim Erwärmen des Silbersalzes mit dem Halogenalkyl Umlagerung in das entsprechende Cumarsäurederivat erfolgte, wenn das betreffende Halogenalkyl nicht absolut jodfrei war. Die Darstellung erfolgt daher am besten so, daß man methyl- oder äthylcumarinsäures Natrium auf dem Wasserbade mit Diäthyl- oder Dimethylsulfat bis zu völliger Abscheidung der Ester erwärmt, das überschüssige Alkylsulfat durch

Erwärmen mit konzentriertem Ammoniak zerstört und die gebildeten Ester durch Äther auszieht.

Methylcumarinsäures Äthyl siedet bei zweimaliger Destillation völlig konstant bei 291—292.5°, äthylcumarinsäures Methyl bei 288.5—289.5° (F. i. D.). Beide Ester besitzen nur einen schwachen, nicht an Cumarin erinnernden Geruch. Die Verseifung erfolgt glatt bei ca. 4-stündigem Stehen mit absolut-alkoholischer Natronlauge. Bei der fraktionierten Krystallisation der ausgefällten Säuren wurde im ersten Falle auch aus den letzten Mutterlaugen nur Methylcumarinsäure vom Schmp. 90—91°, im zweiten Falle nur Äthylcumarinsäure vom Schmp. 102—103° gefunden. Bei den letzten Anteilen war der Schmelzpunkt durch geringe gelbliche Verunreinigungen um wenige Grade gedrückt, konnte aber nach dem Umkrystallisieren der Säure aus Schwefelkohlenstoff sofort wieder auf die erforderliche Höhe gebracht werden. Es waren nicht die geringsten Anzeichen vorhanden, daß den einzelnen Säuren auch nur eine Spur des anderen Homologen beigemischt war, was bei strukturchemischer Auffassung der Isomerie von Cumarin und Cumarinsäure zu erwarten war.

***o*-Nitrocumarinsäure und *o*-Nitrocumarinsäure und deren Ester (N.).**

Die Gewinnung dieser Säuren und ihrer Ester erfolgte ganz nach den Angaben von v. Miller und Kinkelin¹⁾, zu deren Ergänzung nur hinzugefügt sein mag, daß der rohe *o*-Nitrosalicylaldehyd zur weiteren Reinigung am besten aus Essigester umkrystallisiert wird, woraus man ihn leicht sehr rein gewinnt. Allerdings lassen die Ausbeuten zu wünschen übrig²⁾.

Wie schon früher erwähnt³⁾, geht nach Versuchen von Dr. Friderici der *o*-Nitrocumarinsäure-dimethylester durch ultraviolettes Licht bei Gegenwart von etwas Jod z. T. in den *o*-Nitrocumarinsäure-ester über; doch ist es, wie hier hinzugefügt sein mag, uns nicht gelungen, die freie *o*-Nitrocumarinsäure in das stabile Isomere umzulagern, weil sie während des Belichtens immer sich zu *o*-Nitrocumarin anhydrierte.

Die Versuche sind nun besonders genau mit den stabilen Nitroverbindungen fortgesetzt worden und haben Folgendes ergeben. Belichtete man den Dimethyläther der *o*-Nitrocumarinsäure vom Schmp. 88° in methylalkoholischer Lösung 8 Tage mit Uviollicht, so erhielt man beim Eindampfen ein zunächst bei 55° schmelzendes Produkt, aus dem noch etwas unveränderter stabiler Ester isoliert werden konnte. Aus der Mutterlauge krystallisierte nach mehrmaligem Lösen

¹⁾ B. 22, 1705 [1889].

²⁾ Näheres findet sich in der Dissertation von W. Neckel, Rostock 1910.

³⁾ B. 41, 324 [1908].

in verdünntem Alkohol ein Ester, der bei 60° (statt 69°) schmolz, der aber nach dem Verseifen mit Natronlauge die nahezu scharf bei 150° schmelzende *o*-Nitro-cumarinsäure lieferte. Die Umlagerung war zu 80 % erfolgt.

Etwas weniger gut gelang der Versuch bei der *o*-Nitromethyläthercumarsäure selbst, weil die Trennung der Isomeren hier sehr viel schwieriger ist und die Einwirkung hier viel länger als sonst ange-dauert hatte, was Veranlassung zu geringer Verschmierung gegeben hatte. Die genannte Säure wurde in Methylalkohol 400 Stunden den ultravioletten Strahlen ausgesetzt, wonach beim Eindampfen zunächst unveränderte Methyläthersäure vom Schmp. 189—191° ausfiel. Aus der Mutterlauge hinterblieb neben Anteilen, die von 125—140° und 155—175° schmolzen, Nitro-methyläther-cumarinsäure vom Schmp. 125° (statt 135°). Die nach Behandeln mit Tierkohle hellgelb krystallisierende Säure änderte ihren Schmelzpunkt bei weiterem Reinigen nicht mehr wesentlich, wenigstens konnte es nicht über 129—130° gebracht werden. Diese Menge der labilen Säure betrug 40 % der angewandten stabilen Verbindung. Das Produkt wurde durch Erhitzen mit konzentrierter Sodalösung verseift und die entstandene *o*-Nitrocumarinsäure zur Überführung in Nitrocumarin geschmolzen. Das nun in Alkohol schwer lösliche Cumarinderivat zeigte den Schmp. 188° (statt 191°), bildete rein weiße haarförmige Kry-stalle und ging beim Behandeln mit Natronlauge in Nitrocumarin-säure vom Schmp. 148° (statt 150°) über, womit die Umlagerung be-wiesen ist.

Verseifung der 3-Nitro-methyläther-salicylsäure und des 3-Nitro-methoxy-benzaldehyds durch Soda. (N.)

Die genannte Säure wurde gewonnen durch Oxydation des 3-Nitromethylsalicylaldehyds mit Permanganat in Acetonlösung und bildet, aus Alkohol krystallisiert, schwach gelb gefärbte, lange Nadeln vom Schmp. 194°. Sie entstand ebenfalls durch Oxydation mittels ammoniakalischer Silberlösung wie mit Wasserstoffsperoxyd und zeigte den richtigen Stickstoffgehalt. Allerdings stimmt der Schmelzpunkt mit keiner Angabe der Literatur überein¹⁾ (110°, 125° und oberhalb 220°).

0.0666 g Sbst.: 4.3 ccm N (24°, 748 mm).

$C_8H_7O_5N$. Ber. N 7.11. Gef. N 7.30.

Kocht man die in Soda leicht lösliche Säure 1½ Stunden damit, so zeigt die mit Salzsäure ausgefällte Substanz in sehr intensiver

¹⁾ Keller, C. 1908, I, 1291.

Weise die charakteristische Rotviolettffärbung der *o*-Nitrosalicylsäure mit Eisenchlorid.

Erhitzt man ebenso den reinen Nitro-methyläther-salicylaldehyd $\frac{3}{4}$ Stunden mit konzentrierter Sodalösung, so gibt der dann durch Verseifung entstandene Nitrosalicylaldehyd die für ihn charakteristische Rotfärbung mit Eisenchlorid ebenfalls in intensiver Weise.

***p*-Methoxy-zimtsäure und *allo-p*-Methoxy-zimtsäure.**

Die sehr vorteilhaft nach Claisen¹⁾ dargestellte *p*-Methoxy-zimtsäure zeigt beim Schmelzen die Erscheinung der flüssigen Krystalle²⁾, besitzt den Schmp. 170° und den Klärungspunkt 185°. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wird die schwach gelbe Säure farblos. Sie ist recht schwer löslich in Wasser, ihre Löslichkeit in Benzol beträgt 0.10 % bei 18°.

Die Umlagerung zu der bisher unbekanntem labilen *p*-Methoxy-zimtsäure gelingt sowohl in methylalkoholischer Lösung, wie in Lösung ihres Natriumsalzes oder in Eisessig. Das zweite Verfahren ist vorzuziehen, da man mit erheblich größeren Mengen arbeiten kann. Die Ausbeute beträgt im ersten Falle ca. 20 %, im zweiten höchstens ca. 25 %, zuweilen auch weniger.

Man belichtet eine Lösung von *p*-Methoxyzimtsäure in der berechneten Menge Soda im geschlossenen Uviolglasrohr ca. 10 Tage an der Uviollampe, säuert die Lösung dann mit Salzsäure an und zieht den Niederschlag mit viel Äther aus. Man erhält neben einem bei 168—170° schmelzenden Rückstand von unveränderter Säure eine ätherische Lösung, aus der am Rande der Krystallisierschale bei ca. 62° schmelzende Säure, am Boden des Gefäßes bei 179° klarschmelzende Substanz auskrystallisiert. Der niedriger schmelzende Anteil löst sich fast ganz in Petroläther, woraus reine, bei 64—65° schmelzende *allo-p*-Methoxy-zimtsäure in schönen, triklinen Krystallen herauskommt. Auch mit Hilfe von Alkohol oder siedendem Wasser läßt sich die Trennung leicht bewirken (vergl. unten bei *o*-Chlorzimtsäure und Piperonylacrylsäure).

Die Allosäure ist in den meisten Lösungsmitteln sehr viel leichter löslich, als ihr stabiles Isomeres, so in Wasser, Alkohol, Benzol. Die Löslichkeit in letzterem beträgt 34.0 % bei 18°, sie ist also darin 330-mal so löslich, als die höher schmelzende Form. Die Löslichkeit in Petroläther beträgt nur 0.28 %. Die Erscheinung der flüssigen Krystalle zeigt sie nicht mehr.

¹⁾ B. 23, 976 [1890].

²⁾ van Romburgh, Verhandl. Akad. d. Wissensch. Amsterdam 1900. Rotarski, B. 41, 1994 [1908].

0.0631 g Sbst.: 0.1556 g CO₂, 0.0322 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 67.40, H 5.60.

Gef. > 67.25, > 5.71.

Sehr gut läßt sich die Säure auch aus Benzol und Petroläther umkrystallisieren. Löst man die Allosäure in Schwefelkohlenstoff und belichtet sie nach Zusatz einer Spur Brom 18 Stunden an der Uviolampe, so fällt quantitativ die stabile Säure vom Klärungspunkt 185° aus.

Aus der mit Anilin (0.13 g) versetzten Lösung von *allo-p*-Methoxyzimtsäure (0.25 g) in Benzol krystallisiert beim langsamen Eindunsten das bei 68° schmelzende Anilinsalz in feinen Nadeln aus, das aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Die stabile Säure liefert kein Anilinsalz.

0.1427 g Sbst.: 3.95 ccm N (13°, 750 mm).

C₆H₇N, (C₁₀H₁₀O₂)₂. Ber. N 3.12. Gef. N 3.23.

Behandelt man die Allosäure (0.7 g) mit der berechneten Menge Menge Phosphorpentachlorid (0.82 g) ohne Verdünnungsmittel kurze Zeit auf dem Wasserbade und gießt dann in konzentriertes Ammoniak, so fällt alsbald das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 186° schmelzende Amid der stabilen Säure aus (Perkin, Schmp. 186°). Bei Anwesenheit von Äther dagegen gelingt die Darstellung des labilen Amids sofort, das aus der Ätherlösung mit dem Schmp. 123–126° herauskommt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 129°.

Belichtet man dies labile Amid, in Äther gelöst und mit einer Spur Brom versetzt, 6 Stunden an der Sonne, so hinterläßt der Äther quantitativ bei 186° schmelzendes Amid. Wird dieses hochschmelzende Amid, in Äther gelöst, 300 Stunden dem Lichte der Uviolampe ausgesetzt, so geht es zur Hälfte in das Alloamid über; das sich durch Äther von dem Isomeren trennen läßt.

o-Chlor-zimtsäure und *allo-o*-Chlor-zimtsäure (N.)

Der Schmelzpunkt der aus reinem *o*-Chlorbenzaldehyd nach Perkin gewonnenen *o*-Chlorzimtsäure wurde zu 205° gefunden, während Gabriel und Herzberg¹⁾ 200° angeben. Die Säure ist verhältnismäßig wenig löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Petroläther, gar nicht in Wasser. Die Löslichkeit in Benzol beträgt bei 18° 0.04 %.

¹⁾ B. 16, 2037 [1883].

Die Reinheit der Säure wurde durch die glatte Oxydation zu *o*-Chlorbenzoesäure mittels Permanganat erwiesen, deren Schmelzpunkt bei 137—138° gefunden wurde. (Kekulé 137°).

Zur Umlagerung in die Alloform bedient man sich wegen der großen Schwerlöslichkeit der stabilen Säure zweckmäßig ihrer Natriumsalzlösung. Man belichtet diese Lösung ca. 10 Tage (20 Tage hatten keinen größeren Erfolg) an der Uviollampe, fällt mit verdünnter Salzsäure aus und zieht den Niederschlag 4-mal mit siedendem Wasser aus. Aus den wäßrigen Lösungen nimmt Äther eine zwischen 110° und 150° schmelzende Säure auf, die mit Petroläther ausgezogen und danach aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Sie schmilzt dann konstant bei 127° und stellt reine *allo-o*-Chlorzimtsäure dar. Die Umlagerung erfolgt zu 10 %.

0.0944 g Sbst.: 0.0730 g AgCl.

$C_9H_7O_2Cl$. Ber. Cl 19.42. Gef. Cl 19.12.

Viel größer ist der Betrag der Umlagerung in einer Eisessiglösung, nämlich ca. 40 %, doch ist die Trennung von einer nebenher (offenbar durch Anlagerung von Essigsäure an die doppelte Bindung) gebildeten Säure etwas mühsamer und zeitraubender.

Um diese neue Verbindung neben der Allosäure zu gewinnen, wurde folgendermaßen verfahren. Die (das eine Mal 20 Tage, das andere Mal ca. 30 Tage) belichtete Eisessiglösung von 10 g *o*-Chlorzimtsäure wurde in 400 ccm Wasser gegossen und vom Niederschlag (a) abfiltriert (Filtrat b). Der Niederschlag a wurde mehreremal mit Wasser ausgekocht und die wäßrigen Auszüge mit Äther erschöpft, woraus bei 125° schmelzende Allosäure resultierte. Die Eisessiglösung b wurde mit Wasserdämpfen behandelt, bis alle Essigsäure übergetrieben war. Nach dem Erhalten der so behandelten Lösung fielen feine Krystalle vom Schmp. 175—181° aus, während aus dem Filtrat hiervon durch Äther noch Allosäure vom Schmp. 128—130° entzogen werden konnte. Die höher schmelzenden Krystalle wurden mit kochendem Benzol extrahiert, wobei wieder eine Trennung in Allosäure und einen ungelöst bleibenden Rückstand bewirkt wurde, der bei 194° schmolz. Nach nochmaligem Behandeln mit Benzol schmolz die Substanz bei 211° und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 212—213°. Diese so erhaltenen, feinen, glashellen Krystalle gaben bei einer Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger folgende Werte:

I. 0.1245 g Sbst. in 10.58 g Aceton. Siedepunktserhöhung 0.075°. —

II. 0.0904 g Sbst. in 9.01 g Aceton. Siedepunktserhöhung 0.068°.

$C_9H_7O_2Cl$, $C_9H_4O_2$. Ber. Mol.-Gew. 243. Gef. Mol.-Gew. I. 262, II. 246.4.

Die Chlorbestimmung ergab indes einen etwas zu hohen Wert:

0.0981 g Sbst.: 0.0707 g AgCl.

$C_{11}H_{11}O_4Cl$. Ber. Cl 14.62. Gef. Cl 17.80.

Bei einer zweiten Analyse wurden 17.00 % Cl gefunden. Daß die neue Säure, die beim Kochen mit Natronlauge unverändert bleibt, Essigsäure ge-

bunden hält, ergab sich daraus, daß sie nach dem Verglühen mit Soda mit As_2O_3 deutliche Kakodylreaktion gab.

An Allosäure werden bei diesem Verfahren ca. 4 g gewonnen, also 40%.

Die *allo-o*-Chlorzimtsäure bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine, büschelförmig gruppierte Nadeln, die in Benzol und Alkohol ziemlich gleich löslich sind. Die Löslichkeit in Benzol beträgt 1.88 % bei 18°. Durch kurzes Erhitzen über den Schmelzpunkt (130–140°) bleibt die Säure ganz unverändert, ebenso wenn man ihren Schmelzfluß mit stabiler Säure impft. Setzt man die mit etwas Brom versetzte Lösung den Sonnenstrahlen aus, so verschwindet die Bromfärbung bald. Nach weiterem Bromzusatz entsteht bald ein Niederschlag von bei 204–205° schmelzender, stabiler Säure; aus dem Filtrat krystallisieren feine, silberglänzende Schuppen des *o*-Chlorzimtsäuretribromids vom Schmp. 184°.

Dasselbe Dibromid entsteht auch leicht beim Belichten einer Eisessiglösung von stabiler Säure und Brom und fällt beim Eingießen in Wasser aus. Es krystallisiert besonders gut aus Äther + Tetrachlorkohlenstoff.

Stabile wie labile Säure geben beide bei der Reduktion mit Natriumamalgam leicht die von Gabriel beschriebene *o*-Chlorhydrozimtsäure vom Schmp. 96.5°.

Nur die Allosäure gibt ein Anilinsalz; es bildet feine strahlenförmig angeordnete Nadeln, die, aus Ligroin umkrystallisiert, scharf und konstant bei 136° schmelzen.

Das Amid der labilen Säure, in der schon beschriebenen Weise gewonnen, bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, glänzende, bläulich fluoreszierende Nadeln vom Schmp. 112°.

Das Amid der stabilen Säure bildet weiße, atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 163–163.5° und ist ziemlich leicht löslich in Alkohol.

0.2106 g Sbst.: 13.6 ccm N (12°, 754 mm).

C_9H_8ONCl . Ber. N 7.7. Gef. N 7.62¹⁾.

Piperonyl-acrylsäure und *allo*-Piperonyl-acrylsäure (N.)

Die nach Claisen sehr bequem aus Piperonal gewinnbare Piperonylacrylsäure schmilzt, wie schon Perkin²⁾ angibt, bei 238°. ist in Wasser fast unlöslich, ziemlich schwer in Alkohol und mäßig leicht in Äther. Die Löslichkeit in Benzol beträgt 0.04 % bei 18°.

Die Umlagerung in die labile Alloform gelingt auch hier wieder sehr bequem durch Belichten der Lösung des Natriumsalzes. Nach 8-tägiger Uviolbestrahlung wird die Säure ausgefällt, abgesogen und

¹⁾ Analyse des Hrn. stud. Heymann.

²⁾ Soc. 39, 153 [1881].

mehrmals mit heißem Wasser ausgekocht; Filtrat und Auszüge werden mit Äther erschöpft und geben so schon fast reine Allosäure, die bis zum konstanten Schmp. 96—97° aus Wasser umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 16—18%.

Die *allo*-Piperonyl-acrylsäure ist viel leichter löslich als ihr stabiles Isomeres, so in Alkohol, Petroläther, Benzol und Wasser. Ihre Löslichkeit in Benzol beträgt bei 18° 5.9%.

Das Anilinsalz, aus 0.4 g der Säure und 0.1 g Anilin in Benzol bereitet, schmilzt, aus Benzol und dann aus Wasser umkrystallisiert, bei 83.5—84° und bildet feine weiße Drusen.

0.2439 g Subst. (Säure): 0.5623 g CO₂, 0.0929 g H₂O.

C₁₀H₈O₄. Ber. C 62.5, H 4.17.

Gef. » 62.88, » 4.26.

Bei der Belichtung der stabilen Säure in Eisessig scheint sich, wie bei der *o*-Chlorzimtsäure, ebenfalls ein Additionsprodukt mit Essigsäure zu bilden.

Belichtet man die Alloform in alkoholischer Lösung bei Gegenwart einer Spur Brom mehrere Stunden an der Sonne, so wird sie ungefähr zur Hälfte in die bei 238° schmelzende gewöhnliche Säure umgewandelt, die dabei ausfällt. Bei weiterer Bestrahlung fällt auch der Rest hochschmelzend aus.

Die Darstellung der Amide der beiden Säuren gelingt leicht bei Gegenwart von Äther wie in den vorbergehenden Fällen.

Piperonyl-acrylsäure-amid schmilzt bei 180° und krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln.

0.1870 g Subst.: 12.0 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₀H₉O₃N. Ber. N 7.35. Gef. N 7.35.

allo-Piperonyl-acrylsäure-amid schmilzt bei 131° und bildet, aus Äther krystallisiert, glänzende Blättchen.

0.0819 g Subst.: 5.2 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₀H₉O₃N. Ber. N 7.35. Gef. N 7.26.

Maleinsäure und Fumarsäure.

Die Umlagerung der Fumarsäure in die Maleinsäure vollzieht sich am besten in alkoholischer Lösung. Nach 8-tägiger Uviolbelichtung verdampft man die Lösung und zieht den Rückstand mit Wasser aus. Der Abdampfrückstand hiervon, etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der angewandten Fumarsäure, schmilzt bei 138—139°; zieht man nochmals mit wenig Wasser aus, so schmilzt die erhaltene Säure bei 130—132°, und ihre wäßrige Lösung wird durch Barytwasser in kurzer Zeit krystallinisch gefällt, gerade wie die reine Maleinsäure, und eine Mischprobe mit solcher gibt keine Depression mehr.

Wird die Belichtung in absolut-alkoholischer Lösung auf etwa 14 Tage ausgedehnt, so werden ca. $\frac{2}{3}$ der Fumarsäure ebenfalls zurückgewonnen, aus dem Rückstande des wäßrigen Auszugs läßt sich aber durch Benzol, worin Maleinsäure nur zu einem sehr kleinen Prozentsatze löslich ist, eine leicht lösliche Säure ausziehen, die bald erstarrt und bei 63—66° schmilzt. Diese Säure ist auch in Wasser sehr leicht löslich und wahrscheinlich mit Äthoxy-bernsteinsäure¹⁾ identisch (Schmp. 84—86°), deren Schmelzpunkt durch die geringe Beimengung der nicht leicht weiter zu entfernenden Maleinsäure herabgedrückt wird.

Mehrfach habe ich versucht, Fumarsäure in Form ihres Dinatriumsalzes in wäßriger Lösung umzulagern, um mit etwas größeren Quantitäten arbeiten zu können, aber es stellte sich heraus, daß so, selbst bei 10-tägiger Belichtung, die gesamte Menge der Säure unverändert wiedergewonnen wurde und mit einem wäßrigen Auszuge stets die charakteristische Fällung durch Barytwasser ausblieb.

Das Dinatriumsalz erleidet also keine Umlagerung. Versuche mit dem Mononatriumsalze stehen noch aus.

Umlagerung der Brom-fumarsäure in Brom-maleinsäure (N.).

Bromfumarsäure lagert sich, in Alkohol gelöst und etwa 10 Tage den Strahlen der Uviolampe ausgesetzt, zu etwa 50 % in Brommaleinsäure um. Zum Nachweis wurde der Abdampfrückstand in der genau berechneten Menge $\frac{2}{10}$ -Kalilauge gelöst, um die sauren Kaliumsalze zu bilden, deren Löslichkeit sich nach Michael²⁾ genügend unterscheidet, um eine Trennung zu ermöglichen. Beim Eindampfen schied sich zunächst ein Kaliumsalz aus, aus dem Salzsäure bei 180° schmelzende Bromfumarsäure in Freiheit setzte.

Bei weiterem Eindampfen wurde dann ein bei 135—145° schmelzendes Säuregemisch und schließlich scharf bei 128—129° schmelzende Brommaleinsäure erhalten, deren Analyse die Richtigkeit des Ergebnisses bestätigte.

0.0748 g Sbst.: 0.0727 g AgBr.

$C_4H_2O_4Br$. Ber. Br 41.0. Gef. Br 41.36.

Belichtung der Mesaconsäure.

Die wiederholt von mir vorgenommene Belichtung der Mesaconsäure (in methylalkoholischer Lösung) hat eindeutige Resultate nicht ergeben, abgesehen davon, daß die nach Fittig³⁾ mit Wasser-

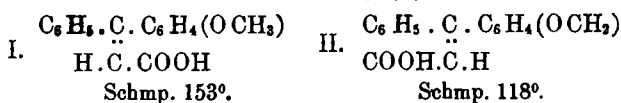
¹⁾ Purdie, Soc. 89, 348 [1881]; 47, 865 [1885].

²⁾ J. pr. [2] 52, 304 [1895]. ³⁾ A. 304, 147 [1899].

dämpfen flüchtige Citraconsäure nicht nachweisbar war. Vermutlich hat aber eine Anlagerung von Wasser oder Methylalkohol stattgefunden, ähnlich wie oben für die *o*-Chlorzimtsäure und die Fumarsäure angegeben.

Aus den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Anteilen konnten bei der fraktionierten Krystallisation Fraktionen vom Schmp. 133–137° und 150–160° isoliert werden, so daß vermutet wurde, es könnte durch Verschiebung der Doppelbindung sich Itaconsäure (vom Schmp. 161°) gebildet haben. In der Tat zeigte etwas der letzteren Fraktion, mit Itaconsäure gemischt, keine wesentliche Depression, sondern schmolz bei 151–155°. Es wurde daher die Gesamtmenge durch wiederholtes Behandeln mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade in Itaconsäureanhydrid überzuführen versucht¹⁾, doch stieg danach der Schmelzpunkt plötzlich wieder auf 198°, also nahezu auf den der Mesaconsäure (202°). Acetylchlorid dürfte nur Wasser oder Methylalkohol wieder abgespalten haben.

**β -Phenyl- β -anisyl-acrylsäure (*o*-Anisyl-zimtsäure) und ihre Alloform
nebst Amidin (B.)²⁾.**



Die Darstellung und zahlreiche Eigenschaften dieser Säuren sind bereits in der Abhandlung von R. Stoermer und E. Friderici³⁾ beschrieben, doch war die Umlagerung der stabilen I in die labile Säure II, wie damals mitgeteilt, bisher nicht gelungen. Es hat sich nun herausgestellt, daß diese Umlagerung gleichwohl unschwer zu erreichen ist, und daß auf diesem Wege die nach der synthetischen Methode nur schwer in größerer Menge zu erhaltende Säure II ziemlich leicht, und zwar in einer Ausbeute von 35–40 %, gewonnen werden kann. Man löst zu diesem Zwecke die hochschmelzende Säure nicht in Benzol, sondern in Äthyl- oder Methylalkohol, belichtet die Lösung 8–10 Tage an der Uviolampe und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine fast weiße Krystallmasse, die zwischen 105° und 123° schmilzt. Durch Behandeln mit kaltem Benzol kann man die labile Säure entziehen, die dann leicht teilweise ölig hinterbleibt, aber durch Verreiben mit etwas Ligroin und Gasolin fest und pulverig wird. Die so gewonnene labile Säure liefert mit Piperidin sofort das Piperidinsalz vom richtigen Schmp. 194°⁴⁾.

¹⁾ Anschütz und Petri, B. 13, 1539 [1880]; Petri, B. 14, 1636 [1881].

²⁾ P. Bräutigam, Zur Kenntnis der α , β -ungesättigten stereoisomeren Säuren, Diss. Rostock 1910.

³⁾ B. 41, 324 [1908]. ⁴⁾ B. 41, 338 [1908].

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß der Schmelzpunkt des Piperidinsalzes der stabilen Säure nicht, wie infolge Druckfehlers irrtümlich angegeben, bei 54—55°, sondern bei 145° liegt. Die Silber-salze beider Säuren zeigen die selten beobachtete Eigentümlichkeit, in Benzol löslich zu sein, und zwar ist das Salz der Allosäure leichter löslich als das der stabilen. Auf diese Weise lassen sich durch Umsetzung mit Jodmethyl die Ester beider Säuren leicht rein gewinnen. Daß der feste Ester vom Schmp. 58° durch Uviolbestrahlung in den obigen Ester der labilen Säure übergeht, ist bereits früher¹⁾ mitgeteilt worden; auf dem gleichen Wege läßt sich aber auch das Alloamid gewinnen.

Läßt man auf die trocknen Säuren Phosphorpentachlorid einwirken, so erhält man stets das schon beschriebene (loc. cit.) Phenyl-cumarin; in ätherischer Lösung hingegen bilden sich leicht die zugehörigen Säurechloride, die durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak nun glatt die entsprechenden Amide liefern. Das stabile Amid (α -Amid), das in Äther schwerer löslich ist, fällt dabei zum größten Teile aus; das labile (β -)Amid hingegen bleibt im Äther gelöst und verbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels meist ölig, wird aber beim Reiben fest.

Das α -Amid der Anisyl-zimtsäure schmilzt bei 137° und löst sich in Benzol zu 0.8 %, das β -Amid zeigt den Schmp. 115—116° und ist in Benzol zu 1.7 % löslich; der Löslichkeitsunterschied ist aber kleiner als der der freien Säuren (0.7 und 3.3 %).

I. 0.1089 g Subst. (α -Amid): 5.5 ccm N (19°, 760 mm).

II. 0.0899 g Subst. (β -Amid): 4.5 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.5. Gef. N I. 5.8, II. 5.7.

In Schwefelkohlenstoff gelöst, geht das β -Amid durch eine Spur Brom ziemlich rasch in das α -Amid über, aber nicht so schnell wie die zugehörige Säure, die schon innerhalb 5 Minuten umgelagert wird. Ultraviolettes Licht allein bewirkt die gleiche Umlagerung zu etwa 70 %, und umgekehrt geht das hochschmelzende Amid, acht Tage in Methylalkohol belichtet, zu etwa 30 % in niedrighschmelzendes Amid über. Die Trennung beider gelingt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch Benzol, das das stabile Amid sogleich rein vom Schmp. 137° hinterläßt; die Alloform kann dann durch Verreiben mit Ligroin oder Gasolin fest und durch Umkrystallisieren aus Alkohol vom richtigen Schmp. 115—116° erhalten werden. Mehrtägige Belichtung mit Sonnenlicht hat bei dem stabilen Amid nur eine geringfügige Schmelzpunktdepression zur Folge.

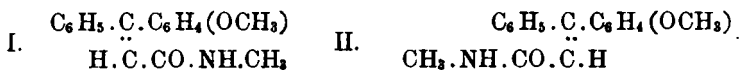
¹⁾ B. 41, 840 [1908].

Alkylamide der Phenyl-anisyl-acrylsäuren. (B.)

Um den Einfluß von Alkylen in der Amidogruppe auf die Umlagerungsfähigkeit kennen zu lernen, wurden Methyl- und Äthylamid einer genaueren Untersuchung unterworfen, während Amyl- und Benzylamid, sowie Anilid zwar dargestellt, aber noch nicht geprüft werden konnten.

Gewinnung und äußeres Verhalten ist zunächst genau das gleiche, wie das der nicht substituierten Amide; zum Umkrystallisieren der Methylamide eignen sich Toluol unter Zusatz von Petroläther oder Schwefelkohlenstoff nach Zusatz von Gasolin.

Das α -Methylamid der *o*-Anisyl-zimtsäure (I) schmilzt bei 121°, das labile β -Methylamid (II) bei 104—105°, beide bilden seidenglänzende Blättchen.



I. 0.0850 g Sbst.: 4.05 ccm N (18°, 763 mm). — II. 0.0998 g Sbst.: 4.8 ccm N (20°, 760 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.2. Gef. N I. 5.6, II. 5.5.

Das α -Äthylamid (III) krystallisiert aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden Nadelchen vom Schmp. 101°, das labile β -Äthylamid (IV) zeigte immer einen unscharfen Schmp. von 74—80° und krystallisiert am besten aus Petroläther.

III. 0.1009 g Sbst.: 4.4 ccm N (19°, 766 mm). — IV. 0.0889 g Sbst.: 4.1 ccm N (18°, 752 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.0. Gef. N III. 5.0, IV. 5.2.

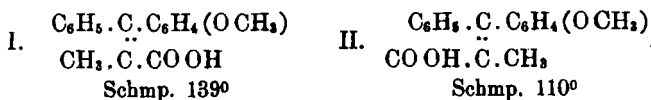
Die Löslichkeit der alkylierten Amide in Benzol ist bedeutend größer als die der nicht alkylierten.

Die Belichtung der stabilen Alkylamide an der Uviolampe, die in Benzollösung vorgenommen wurde, führt hier ebenfalls wieder zu den niedrig schmelzenden Formen, und zwar erhält man an dem labilen Methylamid ca. 36%, an dem entsprechenden Äthylamid ca. 40%. Durch Einführung von Alkylen in die Amidogruppe steigt mit dem Mol.-Gew. also die Umlagerungsfähigkeit. Auch die Rückumlagerung in die hochschmelzenden Formen gelingt ohne Schwierigkeit. Die Trennung der Stereoisomeren wird am besten mit kaltem Benzol vorgenommen, woraus die niedrig schmelzenden Formen durch Ligroin ausfallen.

Das weiterhin dargestellte Benzylamid der stabilen Säure schmilzt, aus Alkohol krystallisiert, bei 144—145°, das Amylamid, aus Benzol + Petroläther oder Alkohol in kleinen Nadelchen

erhalten, bei 102—103°, das Anilid, schöne derbe Nadeln aus Alkohol, bei 138°¹⁾.

Stereoisomere α -Methyl- β -*o*-anisyl-zimtsäuren (B.).



Die schon von Stoermer und Friderici²⁾ kurz beschriebenen Säuren wurden, ebenso wie ihre Amide, hinsichtlich ihrer Umlagefähigkeitsfähigkeit etwas genauer untersucht.

Für die Gewinnung ist anzuführen, daß sich der zugehörige Hydracrylsäureester besser aus *o*-Methoxybenzophenon und α -Brompropionsäuremethylester darstellen läßt, den man so leicht krystallinisch in einer Ausbeute von 67% erhalten kann. Dieser noch unbekanntes β, β -Anisyl-phenyl- α -methyl-hydracrylsäuremethylester krystallisiert aus Alkohol in sehr schönen rhombischen Krystallen vom Schmp. 82—83°.

0.1098 g Sbst.: 0.2889 g CO₂, 0.0671 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₄. Ber. C 72.0, H 6.7.

Gef. > 71.8, > 6.8.

Zur Überführung des Oxyesters in das Gemisch der ungesättigten Ester wird mit Vorteil, statt Acetylchlorid + Acetanhydrid, wie früher, hier trocknes Salzsäuregas angewendet, das in die mit viel Natriumsulfat versetzte methylalkoholische Lösung des Oxyesters unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet wird. Danach wird die ganze Flüssigkeit in eine mit Eis versetzte konzentrierte Sodalösung eingetragen und mit Äther extrahiert.

Aus dem Ätherrückstand krystallisiert der stabile β, β -Anisyl-phenyl-methacrylsäuremethylester in schönen, derben Krystallen vom Schmp. 60—61° aus. Das Gemisch der stereoisomeren Ester verseift man kalt mit 12—15-proz. alkoholischem Kali, was etwa 2 Tage in Anspruch nimmt, säuert mit Salzsäure an und zieht die Säuren mit Äther aus. Das Säuregemenge schmilzt unscharf bei 120° und läßt sich durch vorsichtiges Behandeln mit kaltem Benzol trennen. Die labile Säure ist immer nur in sehr kleiner Menge vorhanden³⁾.

Die stabile β, β -Anisyl-phenyl-methacrylsäure krystallisiert aus Benzol in sehr großen, Krystallbenzol enthaltenden Krystallen vom Schmp. 129°, die an der Luft bald verwittern und dann bei 139° schmelzen. Ihre Löslichkeit in Benzol beträgt 11.6%, die der labilen Form, die bei 110° schmilzt, 20.2%. Auch hier⁴⁾ steigt,

¹⁾ Genaueres, Analysen etc. s. Dissertation von Dr. P. Bräutigam, Rostock 1910.

²⁾ B. 41, 341 [1908]. ³⁾ Analysen s. B. 41, 342 [1908].

⁴⁾ Die Löslichkeit der nicht α -methylierten Säuren in Benzol beträgt für die α -Form 0.66%, für die β -Form 3.3%.

wie bei andern homologen α -methylierten Säuren, die Löslichkeit ganz außerordentlich. Die Belichtungsversuche an der Uviolampe hatten das nicht erwartete Ergebnis, daß die stabile Form nur zu etwa 5% in das labile Isomere übergeht, während diese letztere Form durch Brom im Sonnenlicht auffallenderweise gar nicht in das hochschmelzende Derivat umgelagert werden konnte. Es handelt sich bei dem Ergebnis der Belichtung durch Uviollicht offenbar um eine allgemeine Erscheinung, die auch an anderen Stereoisomeren beobachtet wurde, und über die später im Zusammenhange berichtet werden wird.

Die Amide der α -Methyl- β -anisyl-zimtsäuren lassen sich genau in derselben Weise darstellen, wie das oben für die Amide der nicht methylierten Säure angegeben wurde. Das niedrig schmelzende Amid bleibt hier ebenfalls in Äther gelöst, hinterbleibt nach dem Verdunsten ölig und wird erst beim Verreiben mit Ligroin und etwas Schwefelkohlenstoff fest. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff zwischen 115° und 118°. Das hochschmelzende Amid schmilzt, aus demselben Lösungsmittel krystallisiert, bei 137—138°.

I. 0.1302 g Sbst. (stabiles Amid): 5.7 ccm N (18°, 754 mm).

II. 0.0899 g Sbst. (labiles Amid): 4.3 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.2. Gef. N I. 5.0, II. 5.5.

Durch achttägiges Belichten des stabilen Amids in absolutem Alkohol sank der Schmelzpunkt auf 127° (unscharf). Durch rasches Ausziehen mit kaltem Benzol konnte ein bei 95—117° schmelzender Anteil entzogen werden, der nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff sich als niedrig schmelzendes Amid erwies; doch verläuft die Umlagerung, ebenso wie bei den Säuren selbst, nur zu einem geringen Prozentsatze, etwa 5%. Das labile Amid durch 5-tägiges Belichten in das stabile zu verwandeln, ist nicht gelungen.

Umlagerung der Zimtsäure in Isozimtsäure vom Schmp. 42°.

In der ersten Abhandlung habe ich angegeben, daß es Bräutigam und mir gelungen war, die Zimtsäure in die labile Form vom Schmp. 58° anzulagern, wobei es allerdings dahingestellt bleiben mußte, ob nicht zuerst die Alloform vom Schmp. 68° entstanden war, aus der dann — über das Anilinsalz hinweg — die 58°-Säure hervorgegangen war. Ich habe inzwischen die Versuche wiederholt und das Umlagerungsprodukt direkt ohne Vermittlung der Anilinsalze isoliert, wobei ich ganz glatt die niedrigst schmelzende Säure (42°-Säure) erhielt. Die Ausbeuten an dieser betragen zwischen 30 und 40%. Bei der Belichtung der Zimtsäure in Benzollösung an der

Uviolampe wird stets eine geringe gelbe Verunreinigung beobachtet, die den Säuren hartnäckig anhaftet und — bei der großen Labilität dieser Verbindungen — nicht ohne die Gefahr der Umlagerung der Säure in eine höhere Gattung entzogen werden kann. Nichtsdestoweniger sind die erhaltenen Ergebnisse ganz sicher, da die erhaltene Säure vom Schmp. 38° (statt 42°) durch Impfen mit 58° -Säure augenblicklich in diese überging und dann bei 55° schmolz. Es hat somit den Anschein, als ob die stabilen Säuren durch Bestrahlung mit Uviollicht in die labilsten und wohl auch energiereichsten Formen übergingen.

10 g Zimtsäure wurden in Benzol 10 Tage lang belichtet, die Lösung danach im Vakuum eingedunstet und der Rückstand kalt mit Ligroin und dann mit Petroläther mehrfach ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch einen kalten Luftstrom wurde ein 4.4 g wiegender Rückstand erhalten, der jetzt nur mit Petroläther extrahiert wurde. Die einzelnen Auszüge setzten, auf Eis abgekühlt, gelbliche bis weiße, weiche Kristalle ab, die bei $36-37^{\circ}$, $37-38^{\circ}$, $38-39^{\circ}$ schmolzen. Diese, in einem anderen Raume auf einem Uhrglase geschmolzen und mit 58° -Säure geimpft; erstarrten sofort zu nicht mehr weichen, sondern ganz harten Kristallen vom Schmp. 55° . Der Rest wurde ins Anilinsalz übergeführt, das, aus Benzol + Ligroin krystallisiert, schneeweiße Nadeln vom Schmp. $82-83^{\circ}$ bildete. Etwas davon wurde in Wasser gelöst, die klare kalte Lösung mit einer Spur der zuerst erhaltenen, bei 37° schmelzenden Säure versetzt und dann vorsichtig mit Salzsäure angesäuert: die ausfallende Säure schmolz, allerdings nicht ganz scharf, bei 42° ; bei mehreren anderen analogen Versuchen wurde 58° -Säure erhalten, die aus Petroläther mit scharfem Schmelzpunkt auskrystallisierte.

Umlagerung hochschmelzender, stereoisomerer Ketoxime in die niedrig schmelzenden Formen.

Die Umlagerung stereoisomerer Ketoxime durch Uviollicht wurde bisher in zwei Fällen ausgeführt, nämlich mit dem α -Tolyl-phenylketoxim vom Schmp. $155-156^{\circ}$ und dem α -Anisyl-phenylketoxim vom Schmp. $146-147^{\circ}$ ¹⁾. In beiden Fällen gelang es leicht, die niedrig schmelzenden β -Oxime zu isolieren; das besonders labile β -Tolyl-phenylketoxim entsteht in einer Menge von etwa 40%, die Menge des β -Anisyl-phenylketoxims ist erheblich geringer.

Beim Aufarbeiten einer eine Woche lang belichteten alkoholischen Lösung des α -Tolylphenylketoxims erhielt ich bei vorsichtigem Eindampfen zunächst zwei Fraktionen des α -Oxims, die bei $143-144^{\circ}$ bzw. 144° schmolzen,

¹⁾ Hantzsch, B. 23, 2328 [1890]; 24, 54 [1891]. Die Schmelzpunkte wurden bei beiden α -Oximen etwas höher gefunden, als von Hantzsch bzw. Auwers (B. 23, 399 [1890] angegeben ($153-154^{\circ}$ und $137-138^{\circ}$).

sodann bei vorsichtigem Ausspritzen mit Wasser Fraktionen, die bei 113—121° bzw. 110° schmolzen. Aus letzteren beiden ließ sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol reines β -Oxim vom Schmp. 115—116° gewinnen, das mit synthetischem β -Oxim keine Depression gab. Der Schmelzpunkt war zwar scharf, aber die geschmolzene Substanz blieb noch 2—3° oberhalb trübe, um dann klar zu werden, genau wie Hantzsch (loc. cit.) angibt.

In ganz analoger Weise wurden aus der 9 Tage belichteten alkoholischen Lösung des α -Anisylphenyl-ketoxins Fraktionen gewonnen, die bei 143—144°, 145—146°, 123—133°, 117—122° schmolzen. Aus der letzten konnte scharf bei 116—117° schmelzendes β -Oxim (soll 115—116°) isoliert werden¹⁾.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.
Rostock, Februar 1911.

86. A. Skita und H. Ritter:

Über die Sabatiersche Reduktion und ihre Umkehrung.

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. Februar 1911.)

Bei der Sabatierschen Reduktion der Phenole²⁾ haben wir gefunden, daß außer den hydrierten Ketonen und Alkoholen noch andere Substanzen gebildet werden, nämlich hydrierte und aromatische Kohlenwasserstoffe; bei der Hydrierung von Phenol wurde noch Tetra- und Hexahydrobenzol nebst Benzol erhalten, und bei Hydrierung von *m*-Kresol konnten noch Hexahydro-toluol und Toluol nachgewiesen werden.

Dementsprechend ergaben die Zwischenglieder dieser Reaktionen Cyclohexanon und Methyl-1-cyclohexanol-2, auf dieselbe Art behandelt, analoge Resultate. Im ersten Falle war Cyclohexan, Benzol und Phenol, im anderen Falle Hexahydro-toluol, Toluol und Kresol neben dem Keton-Alkohol-Gemisch entstanden. Hierbei zeigte sich, daß die Phenolbildung mit der Wasserstoff-Geschwindigkeit ab- und mit der Steigerung der Temperatur zunahm.

Die Bildung der Kohlenwasserstoffe ist ein Beleg dafür, daß das Reduktionsschema³⁾, welches für aliphatische Ketone aufgestellt wurde, auch für alicyclische Geltung besitzt. Dies wurde noch dadurch be-

¹⁾ Die Umlagerung der beiden hochschmelzenden Oxime wurde gleichzeitig von Hrn. stud. A. Heyde ausgeführt (Diss. Rostock 1910).

²⁾ A. ch. 1905, 319 ff.

³⁾ A. Skita, B. 41, 2938 [1908].