

111. C. Liebermann und M. Zsuffa: Über Polyzimtsäure-äthylester.

(Eingeg. am 28. März 1911, vorgetr. i. d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die Zimtsäure ist, wenn man an ihre drei wohlcharakterisierten Alloformen, ihre vier polymeren Truxillsäuren und an den von Erlenmeyer sen.¹⁾ zuerst beobachteten und von dem einen von uns²⁾ näher beschriebenen Polyzimtsäure-äthylester, endlich an die noch nicht ganz aufgeklärten Zimtsäuren verschiedener Herkunft von E. Erlenmeyer jun. denkt, zweifellos diejenige Substanz, welche in der bisher größtbekanntesten Zahl von Modifikationen auftritt. Es war deshalb ein wohlberechtigter Wunsch, den Polyzimtsäureester und namentlich die ihm zugrunde liegende, bisher noch unbekannte Polyzimtsäure näher zu untersuchen.

Die eingehendere Untersuchung scheiterte bisher stets an zwei Ursachen: der absoluten Unverseifbarkeit des Esters und dem Substanzmangel, da eine willkürliche Darstellungsweise des Esters nicht bekannt und man deshalb auf die geringe Polymerisation angewiesen ist, welche der Zimtsäureester freiwillig erleidet. Als wir bei Wiederaufnahme der Arbeit bei der Firma C. A. F. Kahlbaum anfragten, ob sich dort im Laufe der Zeit solche Polymerisationen vielleicht aufgespeichert hätten, erhielten wir die Auskunft, daß sie sich dort in den letzten Jahren überhaupt nicht mehr gezeigt hätten »wohl im Zusammenhang damit, daß jetzt eine reinere Zimtsäure als früher zur Darstellung des Esters verwendet würde.« Daß diese Ansicht jedoch nicht richtig ist, ergab sich uns bald darauf daraus, daß wenigstens eine der späteren Sendungen von Zimtsäureäthylester von Kahlbaum bereits eine schwache Polymerisation zeigte, und daß wir auch die anderen Sendungen durch weiter unten zu beschreibende Mittel zu energischer Polymerisation bringen konnten.

Um der Untersuchung eine etwas breitere Grundlage zu geben, wurden in dieselbe noch einige andere Ester der Zimtsäure, für die eine Polymerisation bisher unbekannt ist, nämlich der Methyl-, Isoamyl-, Benzyl-, Allyl- und der bisher noch unbekannte Octylester, hineinbezogen. Namentlich die polymerisierten Ester der höheren homologen Alkohole sollten durch die Analyse eine neue Bestätigung der Formel geben.

Der Octylester wurde durch 1-stündiges Kochen gleicher Moleküle Zimtsäurechlorid und Octan-2-ol in ihrem 3-fachen Gesamtgewicht Benzol, dem 1.5 Mol. Pyridin zugesetzt waren, dargestellt. Man fil-

¹⁾ B. 11, 150 [1878]. ²⁾ B. 22, 2251 [1889].

triert vom ausgeschiedenen salzsauren Pyridin, verdünnt mit Äther, schüttelt mit wäßriger Sodalösung aus, um etwas gebildete Zimtsäure fortzuschaffen, und verdunstet die abgehobene und getrocknete Äther-Benzol-Lösung. Beim Aufnehmen des Verdunstungsrückstandes mit Ligroin bleibt eine kleine Menge bei 134° schmelzender Nadeln zurück, die sich als Zimtsäureanhydrid erwiesen. Man destilliert alles bis 200° Übergende — Ligroin und etwas unverändertes Octanol — ab und destilliert dann im Vakuum den Zimtsäureoctylester, der bei 60 mm Druck bei 240° übergang.

0.2120 g Sbst.: 0.6083 g CO₂, 0.1722 g H₂O.

C₁₇H₂₄O₂. Ber. C 78.40, H 9.29.

Gef. » 78.25, » 9.09.

Polymerisation in größerem Maßstabe wurde nur beim Äthylester (s. unten) und in zweitgrößter Menge beim *i*-Amylester erreicht. Die anderen Ester gaben zwar gleichfalls Polymerisationen, aber nur in relativ kleiner Menge; auch beim Methylester, der in größerer absoluter Menge Verwendung fand, blieb die Polymerisation sehr gering.

Zur willkürlichen Hervorrufung der Polymerisation wurden auch diesmal¹⁾ verschiedene neue Mittel durchprobiert. Uviolbelichtung (Quecksilberlicht in Uviolröhren, Substanzen in offenen Uviol-Reagensgläsern) hatte selbst bei 100-stündiger Dauer keinen Erfolg. Sonnenbelichtung war während der 4 Monate Dezember bis März fast unwirksam, in den Sommermonaten bei längerer Belichtung wirksamer. Die Wirkung wurde quantitativer namentlich für den Äthyl-, aber auch für den Methylester verfolgt; bei letzterem ist sie sehr wesentlich schwächer. Eine Polymerisation hat bei den Zimtsäureestern auch schon stattgefunden, ehe sie durch Ausscheidung sichtbar wird. Man erkennt dies daran, daß so affizierte Ester sich nicht mehr klar im 2—3-fachen Volumen absoluten Äthers oder noch besser Alkohols lösen, sondern sich durch Fällung des Polymeren trüben oder dasselbe ausscheiden. So zeigte sich, daß von Kahlbaum gelieferter klarer Zimtsäure-*i*-amylester bereits 1/4% des polymeren Esters enthielt. Schwächere Trübungen gehen durch die Filter; will man das Polymere quantitativ bestimmen, so muß man den Ester, mit seinem 10-fachen Volumen absolutem Äther oder Alkohol versetzt, stehen lassen, das Klare abdekantieren, von neuem Äther²⁾ zufügen und endlich sehr gründlich mit Äther auswaschen oder mit Alkohol auskochen. Am besten polymerisieren die trockensten, zweckmäßig frisch destillierten Ester für sich. Verdünnen mit Äther schon bei 1/10 bis dem gleichen Volumen, mit Benzol, namentlich aber mit Ligroin, desgleichen Ein-

¹⁾ Die früheren siehe B. 22, 2252 [1889].

leiten von etwas Salzsäuregas wirkte schädlich. Impfung mit fertigem Polyester erwies sich dagegen als nützlich. Belichtung fand in den einzelnen Versuchen zwischen 70 und 120 Tagen statt. Auf 100 Tage und den Prozentgehalt an Polymeren berechnet, ergab Zimtsäureäthylester:

frisch destilliert, geimpft	3.8 %
derselbe, ungeimpft	3.3 »
» $\frac{1}{10}$ Vol. HCl-Gas-haltiger Äther	1.5 »
» 1 » » » »	1.45 »
» 1 Vol. Benzol	1.8 »
» 1 Vol. Petroläther	0.1 »

Zimtsäuremethylester ergab bestenfalls kaum über 1% Polymerisation.

Erhitzen, namentlich der längere Zeit belichteten (auch uvio-belichteten) Äthyl- und Isoamylester erwies sich als sehr nützlich. Es sind dabei aber ganz bestimmte Temperaturen und Bedingungen nötig. Die Temperatur von 85–90° erwies sich hier am vorteilhaftesten. Die Substanzen befanden sich in Flaschen, durch deren Kork eine offene Glasspitze hindurchging, welche zu dem Trockenkasten, in dem die Erhitzung stattfand, eben herausragte, so daß etwaige Dämpfe abziehen konnten. Die Trübung trat bisweilen schon nach 10- oder 20-stündigem Erhitzen, oft aber auch erst nach vielen Tagen ein und war manchmal geradezu frappant, so daß die Flüssigkeit ganz dick gelatinierte und 3% und mehr Polymerisationsprodukt enthielt. Diese Wirkung bemerkten wir zuerst beim Isoamylester. Wir schrieben sie daher anfangs dem kohlenstoffreicheren Radikal zu, was uns zur Darstellung des Octylesters veranlaßte, sich aber dann nicht bestätigte. Diese Wirkung des Erwärmens scheint aber einer gewissen Prädisposition zu bedürfen. So fingen längere Zeit an Uviol- oder Sonnenlicht anscheinend ohne Erfolg belichtete Präparate bei 85° oft schnell zu irisieren an. Offenbar bedarf es ja auch einer gewissen Zeit, ehe die Konzentration an gebildetem Polyester so groß ist, daß eine Ausscheidung erfolgt, obwohl hier die Löslichkeit eine sehr geringe ist, und das Lösungsvermögen des Zimtsäureäthylesters für sein Polymeres weniger als 0.3% beträgt. Übrigens versagt die Wirkung des Erhitzens auf 85° oft auch ohne ersichtliche Ursache.

Man stößt hier auf ganz ähnliche Reaktionsverläufe wie sie Stobbe und Posnjak¹⁾ bei der Polymerisation des Styrols durch Licht und Wärme fanden.

¹⁾ A. 371, 258.

Als bestes Mittel für die Polymerisation erwies sich aber, und vielleicht aus dem ~~eben gestreiften~~ Grunde, eine Kombination von Verfahren, bei der die Destillation eine wichtige Rolle spielt. Wir haben sie jetzt wenigstens für den Polyäthylester so ausgebildet, daß wir denselben in größerer Menge willkürlich darzustellen vermögen.

Zimtsäureäthylester wird zu dem Zweck zuerst in Portionen von 100—200 g unter gewöhnlichem Druck bei einer nicht zu geringen Steighöhe des Abflußrohres (1—1.3 dm Höhe) flott abdestillirt, dann zweckmäßig mit Polyester geimpft und einige Tage bei 80—85°, wie oben näher erörtert, erwärmt. Er pflegt dann sehr bald zu irisieren und zu gelatinieren. Hierbei scheint allmählich, vielleicht infolge zu großer Viskosität, ein Stillstand einzutreten; eine größere Konzentration als 6% an Polyester haben wir nie beobachtet. Auch viele Jahre alte Präparate, die ganz die Konsistenz von Opodeldok angenommen hatten, enthielten nicht über 5%. In diesem Stadium wird dann wie oben mit Äther gefällt und so der Polyester einerseits, der Zimtsäureester andererseits wiedergewonnen und letzterer durch frische Destillation von neuem nutzbar gemacht. Man kann den Polyester aus der gelatinirten Masse auch direkt abfiltrieren, muß dies dann aber in der Hitze, im Trockenkasten, tun, da Polyzimtsäureester sonderbarer Weise im Zimtsäureester in der Kälte leichter als in der Wärme löslich ist und daher beim Erkalten zum Teil wieder verschwindet. Hierauf beruht wohl auch die günstige Einwirkung dieser Temperatur auf die Polymerisation. Es lag uns daran, festzustellen, wie weit sich Zimtsäureäthylester in sein Polymeres umwandeln läßt. Daher wurde, sobald obiges Stadium erreicht war, die beschriebene Trennung durch Äther ausgeführt, das Polymere quantitativ bestimmt und aus der ätherischen Lösung der unveränderte Zimtsäureäthylester zurückgewonnen. Dieser wurde nach Feststellung seines Gewichts wieder wie oben destillirt usw. und nach neuer Ausscheidung ebenso verfahren. Auf diese Weise haben wir schließlich über 20% des Zimtsäureäthylesters in sein Polymeres übergehen sehen. Nicht minder als an unserem auch an dem Kahlbaum'schen Präparat, welches angeblich keine Polymerisation mehr zeigen sollte. Offenbar tritt diese in der genannten Fabrik jetzt aus dem Grunde nicht mehr ein, weil hochsiedende Substanzen heut ja nicht mehr wie früher unter Atmosphärendruck, sondern im tiefen Vakuum destillirt werden und diese niedrigere Temperatur die Polymerisation nicht mehr begünstigt.

Von einer der letzten sukzessiven Ausscheidungen an Polyzimtsäureäthylester haben wir eine neue Analyse ausgeführt, um uns zu vergewissern, daß stets dieselbe Substanz vorläge. Die Analyse bestätigte dies.

0.1801 g Sbst.: 0.4929 g CO₂, 0.1119 g H₂O.
 C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.00, H 6.82.
 Gef. » 74.64, » 6.90.

Die Polyzimtsäureester sind sich im Aussehen und ihrem ganzen Verhalten sehr ähnlich. Sie sind weiße, unschmelzbare (der Amylester schmilzt noch nicht bei 350°)¹⁾, kreidige, in allen Lösungsmitteln nur spurenweise lösliche Verbindungen. Sie sind völlig geruchlos, und da auch bei verschlossen gehaltenen, sehr alten Präparaten der charakteristische Geruch des Zimtsäureesters nicht wieder auftritt, so entpolymerisieren sie sich nicht mit der Zeit.

Polyzimtsäure-methylester, (C₉H₇O₂.CH₃)_x.

Die Analysen ergaben 1% zu wenig Kohlenstoff. Diese Substanzen verbrennen sehr schwer.

0.1527 g Sbst.: 0.4083 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.1555 g Sbst.: 0.4152 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.07, H 6.17.
 Gef. » 72.92, 72.84, » 6.25, 6.29.

Polyzimtsäure-(i)-amylester, (C₉H₇O₂.C₅H₁₁)_x.

0.1589 g Sbst.: 0.4480 g CO₂, 0.1212 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₂. Ber. C 77.06, H 8.25.
 Gef. » 76.89, » 8.48.

Polyzimtsäure-allylester, (C₉H₇O₂.C₃H₅)_x.

0.1463 g Sbst.: 0.4074 g CO₂, 0.0815 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.59, H 6.38.
 Gef. » 75.94, » 6.19.

Da die Gewinnung der Polyzimtsäure das Endziel war, so mußte die bereits bekannte Unverseifbarkeit der Polyzimtsäureester überwunden werden. Nur mit alkoholischem Kali bei 200° oder Salzsäure bei 220° hatte früher der eine von uns eine ganz minimale Verseifung zur Polysäure erhalten. Die neueren Versuche wurden hauptsächlich am Äthylester durchgeführt, da von den anderen Polyestern nicht genügende Mengen zur Verfügung standen. Die Schwierigkeit der Entesterung erwies sich aber als noch viel größer; als erwartet war. Dadurch unterscheiden sich die Polyzimtsäureester durchaus von den Estern sämtlicher Truxillsäuren, welche, wie wir uns überzeugten, alle durch Kali leicht verseifbar sind.

¹⁾ Polyzimtsäure-benzylester schmolz allerdings schon bei ca. 270–300°.

Polyzimtsäureester wurde nicht oder nur spurenweise verseift durch tagelanges Kochen mit starkem wäßrigem oder alkoholischem Kali. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure bildet mit dem Ester eine Gallerte, ohne ihn zu verseifen, in der Wärme treten aber andere Reaktionen ein als die der bloßen Verseifung. Eisessig und halb verdünnte (50-proz.) Schwefelsäure zerlegte den Ester auch bei längerem Kochen nicht. Langes Sieden mit *p*-Toluidin und Erhitzen mit Acetamid auf 220° ließen die Substanz unverändert, ohne sie in ihr Toluidid oder Amid zu verwandeln. Obwohl nun die Zeiselsche Reaktion sowie starke Jodwasserstoffsäure die Abspaltung von Jodäthyl ergab, das als solches nachgewiesen wurde, schien es doch bei dem übrigen Verhalten des Polyesters durchaus wünschenswert, seine chemische Natur noch anderweitig und quantitativ zu bestätigen.

2 g Polyzimtsäureäthylester wurden daher in geeigneter Weise destilliert. Die Substanz wird anfangs etwas schwärzlich, aber sobald die Entpolymerisierung etwas fortgeschritten und dadurch das Ganze breiförmig geworden ist, geht die Destillation glatt vor sich. Der erste Tropfen destillierte bei 262°, die Hauptmenge bei 267° (korr. 271—272°), bei 273° (unkorr.) ging der letzte Tropfen über. Im Destillierkölbchen blieb eine Spur verkohlter Substanz. Das Destillat betrug 1.85 g, also fast die Gesamtmenge. Es war ein farbloses, stark lichtbrechendes, nach Zimtsäureester riechendes Öl, das alle Eigenschaften dieser Substanz zeigte. Der oben beobachtete Siedepunkt ist der für Zimtsäureäthylester angegebene. Die Verseifung lieferte Alkohol, der an seiner Brennbarkeit nachgewiesen wurde, und fast die berechnete Menge Zimtsäure, deren Eigenschaften sämtlich festgestellt wurden. Ein Teil des durch Entpolymerisation erhaltenen Zimtsäureesters wurde nach Trocknen bei 110° im Vakuum ohne weiteres analysiert und ergab:

0.1619 g Sbst.: 0.4425 g CO₂, 0.0989 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.00, H 6.82.

Gef. » 74.54, » 6.78.

Über die Natur des Polyzimtsäureesters bleibt also nicht der leiseste Zweifel.

Schon früher war die Entalkylierung des Polyesters mit Bromwasserstoff (1.49 spez. Gewicht) bei dessen Siedepunkt und bis 170° versucht worden, aber mit schlechtem Erfolg. Es wurde zwar etwas Polyzimtsäure erhalten, aber in ganz ungenügender Menge, relativ am meisten noch bei 150°. Die Zeiselsche Bestimmung gab nur einen Teil des berechneten Äthyls, 11.2 — 12.4 — 12.6 — 15.4% gegenüber 16.5%. Aus dem bei der Zeiselschen Methode im Kolben verbleibenden Rückstand war das Entäthylierungsprodukt wegen seiner

Unlöslichkeit leicht isolierbar. Es enthielt auch nur wenig in Alkali lösliche Polyzimtsäure; der alkaliunlösliche Rest glich zwar in seinen Eigenschaften dem Polyzimtsäureester, die Analyse gab aber keinen Aufschluß. Es scheint daher, als ob die Polyzimtsäure beim Freiwerden sich unter Umständen leicht anderweitig verändert. Auf etwaiges Truxon stimmte die Analyse nicht.

Die beste, obwohl nie ganz vollständige Verseifung erhielt man nach den beiden folgenden Methoden.

I. Mit Jodwasserstoff. 1 g Polyester wurde im Rohr mit etwa 1 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und so benetzbar gemacht, 15 ccm möglichst jodfreie Jodwasserstoffsäure von 1.96 spez. Gew. zugegeben und im Schüttelschleißofen 10—12 Stunden auf 160° erhitzt. Beim Öffnen entwich Jodäthyl. Der Rohrinhalt wurde mit schwefligsaurem Wasser entfärbt und das Ungelöste gewonnen. Es wurde mit sehr verdünntem Alkali, dann mit Wasser ausgekocht und die nun in Lösung gegangene Säure durch Salzsäure gefällt, wobei sie in gelatinösen Flocken erhalten wird.

II. Ganz besonders hat sich die neuerdings (von A. v. Baeyer¹⁾ für schwierig verlaufende Verseifungen empfohlene Behandlung mit einer Lösung von Aluminiumchlorid in Antimontrichlorid bewährt. 2 g Polyester wurden im Rundkolben mit 6 g sublimiertem $AlCl_3$ und 20 g $SbCl_3$ gut zerrieben und in einem mit Steigrohr und Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben im Wasserbad einige Stunden erhitzt, wobei starkes Schäumen der Masse von entweichendem Chloräthyl eintritt. Das Erhitzen wurde dann im Ölbad bei 130—140° noch 2—3 Stunden fortgesetzt, wonach alles zu einer zähen, blasenfreien, bräunlichen Masse geschmolzen war. Der Kolben wurde jetzt unter Köhlen mit reiner (25-proz.) Salzsäure gefüllt, über Nacht stehen gelassen, wobei das noch Ungelöste nun eine leichte, flockige Masse bildete, die mit Salzsäure und darauf mit 35-proz. Weinsäurelösung aschefrei und schließlich mit Wasser bis zur nahezu neutralen Reaktion ausgewaschen wurde. Dann wird wie oben die Polysäure mit ganz verdünntem Alkali heiß ausgezogen usw. Beim richtigen Verlauf der Reaktion gelingt es, fast allen Polyester umzusetzen. Aus dem in Alkali unlöslichen Rückstand gewinnt man noch etwas Polysäure durch Auskochen mit Eisessig, Filtrieren und Verdampfen des Filtrats und Behandeln des hier verbleibenden Rückstands mit Alkali. Je nach dem Gelingen des Prozesses wurden so 25—75% des Ausgangsmaterials in Polysäure umgewandelt. Das Filtrieren der alkalischen Lösungen ist äußerst zeitraubend, da sie entweder trüb oder fast gar nicht durchs Filter gehen. Dies ist namentlich dann der Fall, wenn die Verseifung ungenügend blieb. Solange Trübläufen erfolgt, muß man die Säure von neuem fällen, in Alkali lösen und filtrieren. Die Filtration haben wir bisweilen durch ein Pukallisches Porzellanfilter hindurch bei 50 mm Druck vorgenommen, aber auch dies ist schwierig, da die Außenseite des Filterstutzens bald verschleimt. Auch die schleimige Polysäure filtrierte sehr schlecht, am besten, wenn man nach dem Fällen erwärmt. Es bedarf auf gehärtetem Filter mehrtägigen

¹⁾ A. 372, 136.

Auswaschens, anfangs mit verdünnter Salzsäure, damit die Säure aschefrei erhalten wird. Die noch feuchte Masse läßt man auf Uhrgläsern im Vakuum-exsiccator eintrocknen, wobei man eine kolophoniumartige, zerreibliche Masse erhält. Diese kocht man dann mehrmals mit wenig Alkohol aus, um etwaige Zimtsäure, die übrigens nie gefunden wurde, oder leichter lösliche Nebenprodukte zu entfernen. Es empfiehlt sich nicht, solches Ausziehen vor dem Trocknen vorzunehmen, da die Säure dann noch in Alkohol zu leicht löslich ist. Auch getrocknet ist sie jedoch darin, ebenso wie in heißem Eisessig, keineswegs ganz unlöslich.

»Polyzimtsäure« (?). Die Säure fällt aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren stets gallertartig. In Alkohol oder Eisessig ist diese Gallerte namentlich beim Erwärmen nicht ganz unbedeutend löslich, beim Abdampfen dieser Lösungen erhält man aber nur ein harziges Produkt. Getrocknet ist die Säure in denselben Lösungsmitteln nur wenig löslich. Sie schmilzt noch nicht bis 260°. In sehr verdünnten Alkalien löst sie sich, wenn sie rein ist, glatt; aber schon durch einen geringen Überschuß von Alkali fällt sie in Form ihres erst wieder in reinem Wasser löslichen Alkalisalzes aus. Ebenso verhält sie sich gegenüber alkoholischem Alkali. Ihre alkalische Lösung reduziert Kaliumpermanganatlösung nicht im geringsten und gibt keinen Bittermandelöl-Geruch; sie unterscheidet sich also auch hierin vollständig von der Zimtsäure und ist offenbar eine vollständig gesättigte Verbindung. Dies zeigt sich auch darin, daß sie auch bei der Spaltung des Esters mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure erhalten, also nicht wie Zimtsäure reduziert wird. Bei der trocknen Destillation zersetzt sich die Polyzimtsäure unter Verharzung zum größten Teil.

Für die Analyse wurde sie bei 110° getrocknet und erwies sich hierbei als hygroskopisch. Das Analysenresultat war ein recht unerwartetes. Die drei Analysen sind zu verschiedenen Zeiten mit Material verschiedener Darstellung ausgeführt worden.

0.1614 g Sbst.: 0.4489 g CO₂, 0.0818 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 0.4294 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.1669 g Sbst.: 0.4646 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

Gef. C 75.85, 75.70, 75.92.

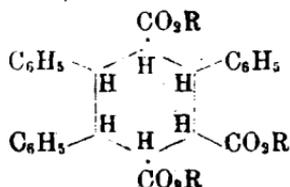
» H 5.67, 5.68, 5.61.

Ein Polymeres der Zimtsäure würde 72.9 % C und 5.4 % H erfordern.

Die Analyse stimmt nahe auf die Zusammensetzung C₃₇H₂₃O₅, d. h. 3 Mol. Zimtsäure — 1 Mol. Wasser, welche 76.07 % C und 5.16 % H verlangt. Die Säure ließ sich mittels $\frac{1}{10}$ -n. Alkali in wäßriger Lösung mit Phenolphthalein titrieren. Gefunden 16.3 % NaOH. Die Säure ist danach 2-basisch.

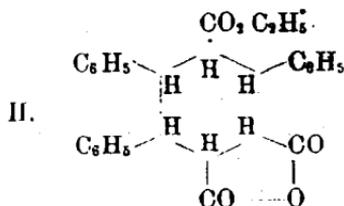
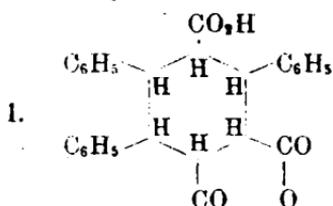
Zu einer Deutung unseres Gesamtergebnisses führt folgender Gedankengang.

Der Polyzimtsäureester widersteht der Entesterung in so ganz ungewöhnlicher Weise offenbar durch eine sterische Behinderung, die mit seiner Polymerisationsart zusammenhängt. Hierdurch wird folgende trimolekulare Formel,



sehr wahrscheinlich.

Die Polysäure könnte dann mit der Zusammensetzung $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_5$ das Anhydrid I:



sein, in welchem die Festigkeit des Bernsteinsäureanhydrids, ähnlich wie in der Tetramethyl-bernsteinsäure, durch den benachbarten Ring und die Phenylreste noch verstärkt wäre. So wäre aber eher eine ein- oder eine dreibasische als eine zweibasische Säure zu erwarten.

Möglicherweise ist aber das zwischen den beiden Phenylgruppen stehende Carboxäthyl durch diese Nachbarschaft sterisch so behindert, daß es überhaupt nicht verseift ist; dann würde es sich um eine Verbindung der Formel II handeln, welche alle gefundenen Eigenschaften haben könnte. Ihre Zusammensetzung, $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (ber. 76.65 % C und 5.73 % H), würde sich zwar weniger gut als Formel I aber bei den wenig günstigen Eigenschaften der Substanz immer noch einigermaßen den gefundenen Prozentzahlen anpassen und die Dibasizität (ber. 17.6 % NaOH) verständlich machen.

Die »Polyzimtsäure« ist also keine eigentliche polymere Zimtsäure, sondern unserer Auffassung nach ein Anhydrid bzw. Esteranhydrid einer solchen.

Die eigentliche Polyzimtsäure haben wir bisher noch nicht fassen können. Des nicht ganz zutreffenden Ausdrucks Polyzimtsäure haben wir uns hier der Kürze wegen bedienen zu dürfen geglaubt. Dagegen ist der Polyzimtsäureäthylester, wie die Polyzimtsäureester überhaupt, ein wirkliches Polymeres des Zimtsäureesters, und sicher ist diese Polymerie ganz verschieden von der der übrigen polymeren Zimtsäuren.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.