

Crotonsäure und Äthylalkohol. Bei 14 mm Druck siedet sie unzersetzt bei 113°, und denselben Siedepunkt zeigt die synthetisch nach Purdie und Marshall¹⁾ dargestellte β -Äthoxy-buttersäure.

0.1437 g Sbst.: 0.2867 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₆H₁₂O₃. Ber. C 54.50, H 9.1.

Gef. » 54.41, » 9.2.

Aus der durch Belichtung gewonnenen Säure wurde durch Schwefelsäure und Alkohol der Äthylester hergestellt, der bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 170° siedet. Genau denselben Siedepunkt zeigte der Ester der synthetischen Säure.

Rostock, April 1914.

258. R. Stoermer und H. Stockmann: Zur Kenntnis der Umlagerung β, γ -ungesättigter Säuren durch ultraviolettes Licht.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. Mai 1914.)

Zu den durch ultraviolettes Licht bewirkbaren Umlagerungen ungesättigter Säuren in ihre *allo*-Formen waren bisher β, γ -ungesättigte Säuren noch nicht herangezogen worden. Da deren Verhalten unter diesen Bedingungen von Interesse war, so wählten wir zu orientierenden Versuchen in dieser Gruppe die leicht zugängliche Phenyl-isocrotonsäure (Phenyl-vinyl-essigsäure), die, wie die Versuche lehrten, ihrer Umlagerung keinen wesentlich größeren Widerstand entgegensetzt als α, β -ungesättigte Säuren. Wenn uns auch die Isolierung der reinen *allo*-Säure in fester Form nicht gelungen ist, da die durch Belichtung gewonnene Säure ein zähes Öl bildet, so war es doch unschwer möglich, diese Säure in ihr krystallisierendes Amid zu verwandeln, das durch Rückumlagerung in das Amid der stabilen Säure übergeführt werden konnte. Damit war bewiesen, daß es sich bei der Belichtung nicht etwa um eine Verschiebung der Doppelbindung in die α, β -Stellung handelte, sondern daß wirklich die stereoisomere Phenyl-vinyl-essigsäure gebildet war. Es ist dies auch schon aus dem Grunde wahrscheinlich, weil nach den Untersuchungen von Fichter und Probst²⁾ die α, β -ungesättigten Säuren in allen Fällen eine niedrigere Dissoziationskonstante besitzten als die $\Delta^{\beta, \gamma}$ -Säuren und somit, wie Roth und Stoermer³⁾ gezeigt haben, auch stets die energie-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ A. 348, 256 [1906].

³⁾ B. 46, 260 [1913]

ärmeren Säuren sein müssen, während durch ultraviolettes Licht Energie zugeführt wird.

Umlagerung der Phenyl-vinyl-essigsäure
(Phenyl-isocrotonsäure).

Die Darstellung der Säure geschah nach den Angaben von Fichter¹⁾ durch Einwirkung von Phenyl-acetaldehyd²⁾ auf Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin, wonach gute Ausbeuten erhalten wurden, während die ältere Bereitungsweise von Fittig³⁾ wenig ergiebig war. Die reine Säure, Nadeln vom Schmp. 86°, wurde in Benzol gelöst, verschieden lange Zeit der Wirkung der Schottischen Quecksilberlampe ausgesetzt; nach vier Wochen war das Maximum der Umlagerung längst erreicht, so daß eine kürzere Zeit genügt hätte. Besonders unangenehm machte sich bei dieser Säure die starke Verharzung während der Belichtung bemerkbar, die der Verarbeitung außerordentlich hinderlich war. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde der Rückstand mit Petroläther (Sdp. 40—60°) warm ausgezogen, worin die stabile Säure nur zu 0.127 % löslich ist. Von 53 g belichteter Säure gingen etwa 12 g in Lösung, so daß, Unreinigkeiten abgerechnet, etwas über 20% umgelagert waren. Die aus dem Petroläther harzig hinterbleibende Säure setzte nach langem Stehen wenige Nadeln ab, die aus stabiler Säure bestanden. Auch durch Ausziehen mit Wasser konnte die *allo*-Säure nicht krystallinisch erhalten werden: die auskrystallisierenden Blättchen hatten fast genau denselben Schmelzpunkt, wie die sonst aus Wasser in Nadeln krystallisierende Säure.

Sodann wurde versucht, ein Bariumsalz von besseren Eigenschaften zu erhalten, da nach Fittig³⁾ das Bariumsalz der stabilen Säure gut krystallisiert. Es schieden sich zunächst einige Krystalle dieses letzteren ab, sodann folgten schleimige Massen, die nicht krystallisierten. Bei der Zerlegung dieser letzteren wurde ein gelbes Öl isoliert, das auch nach wochenlangem Stehen nicht erstarrte. Wir gingen daher dazu über, Derivate der Säure darzustellen und stellten zuerst zu Vergleichszwecken das Amid und das Anilid der stabilen Phenyl-vinyl-essigsäure dar. Ersteres, von Köhl⁴⁾ aus dem Ester erhalten, gewannen wir nach der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Methode mit Hilfe des Natriumsalzes, Thionylchlorid und Ammoniak. Es krystallisierte gut aus Benzol in schönen langen Nadeln und schmolz bei 130°, wie Köhl angibt. Das Anilid der Phenyl-vinyl-essigsäure stellten wir nach dem gleichen Verfahren her. Es krystallisierte aus verdünntem Alkohol und sodann aus Benzol + Petroläther in schönen

¹⁾ J. pr. [2] 74, 339 [1906].

²⁾ Wir verdanken größere Mengen des Aldehyds der Freigebigkeit der Firma Schimmel & Co., der auch hier verbindlichst gedankt sei.

³⁾ A. 216, 99 [1883].

⁴⁾ B. 36, 174 [1903].

weißen Krystallen vom Schmp. 94.5—95°. Fichter und Pfister¹⁾, die es aus dem Anhydrid der Säure und Anilin erhielten, geben den Schmp. 89—90° an. Es wurde deswegen analysiert.

0.1143 g Subst.: 5.8 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. N 5.9. Gef. N 6.1.

Die durch Ausziehen mit warmem Petroläther gewonnene, im wesentlichen wohl aus der *allo*-Form bestehende Säure, wurde mit der berechneten Menge Natriumäthylat in das Natriumsalz übergeführt. Nach dem Verdampfen des Alkohols — eine Trennung der Natriumsalze durch absoluten Alkohol wie bei der Crotonsäure (vergl. die vorhergehende Abhandlung) war hier nicht möglich, da das stabile phenyl-isocrotonsäure Salz schon zu 4.5 % darin löslich ist — wurde das trockne Salz (1 Mol) durch Thionylchlorid (1 Mol) und Ammoniak in das Amid übergeführt. Es scheidet sich beim Eingießen der Chlorid-Ätherlösung in konzentriert-wäßriges Ammoniak als braune Masse ab, die man nach dem Abfiltrieren aus Aceton krystallisiert. Die erhaltenen Krystalle wurden nochmals aus Benzol + Petroläther umkrystallisiert und bilden weiße verfilzte Nadelchen vom Schmp. 85—86°.

0.1457 g Subst.: 10.7 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. N 8.7. Gef. N 8.8.

Die Annahme, daß es sich um das Amid der *allo*-Phenyl-vinyl-essigsäure handelte, wurde dadurch bestätigt, daß es sich bei kurzer Belichtung an der Uviollampe wieder z. T. in das stabile Amid vom Schmp. 130° zurückverwandeln ließ.

Rostock, April 1914.

259. R. Stoermer und H. Ladewig: Umlagerungen höherer Alkyl-cumarsäuren durch ultraviolettes Licht.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. Mai 1914.)

Die Versuche über die Umlagerungsfähigkeit höherer Alkyläther-cumarsäuren wurden angestellt, um zu ermitteln, ob die Länge der Seitenkette bei der Umwandlung der stabilen Formen in die labilen durch Uviolbestrahlung irgend eine wesentliche Rolle spielt. Durch die früheren Untersuchungen²⁾ war festgestellt, daß beim Ersatz des

¹⁾ B. 37, 2001 [1904].

²⁾ R. Stoermer, B. 44, 637 [1911]; Roth und Stoermer, B. 46, 276 [1913].