

weißen Krystallen vom Schmp. 94.5—95°. Fichter und Pfister<sup>1)</sup>, 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 Untersuchungen<sup>2)</sup> war festgestellt, daß beim Ersatz des

<sup>1)</sup> B. 37, 2001 [1904].

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

Hydroxyl-Wasserstoffs durch Methyl und Äthyl ein deutliches Anwachsen der Umlagerungsfähigkeit zu beobachten ist, während bei der propylierten Säure der Umwandlungsbetrag wieder auf den der Methylcumarsäure sinkt. Es zeigte sich nun, daß bei den *normal*- und *iso*-Butyl-cumarsäuren dieser Betrag noch weiter sinkt, aber bei den Amyl-Säuren wieder ansteigt. Von letzteren wurden die leichter zugänglichen *iso*-Amyl-Verbindungen gewählt, da sich gezeigt hatte, daß zwischen *normal*- und *iso*-Butyl ein kaum nennenswerter Unterschied besteht. Es zeigte sich weiter die bemerkenswerte Tatsache, daß die Schmelzpunkte der stabilen und labilen Säuren mit der Verlängerung der Alkylkette allmählich, wenn auch nicht ganz konstant, immer näher an einander rücken und, was das Auffallendste ist, bei den beiden stereoisomeren Amyl-cumarsäuren fast genau zusammenfallen. Diese beiden letzteren Säuren, die nach ihrer Herstellung und, da sie bei der Mischprobe eine starke Depression geben, natürlich nicht identisch sind, haben auch fast genau gleiche Löslichkeit in Petroläther und andren organischen Lösungsmitteln, während in Wasser ein größerer Unterschied vorhanden ist. Soviel aus der Literatur zu ersehen ist, dürfte das wohl das erste Paar von Stereoisomeren sein, die gleichen Schmelzpunkt, ( $79-80^{\circ}$  und  $80-80.5^{\circ}$ ) besitzen, wenige andre nähern sich in den Schmelzpunkten auf  $5-6^{\circ}$ , so die Gaidin- und Hypogäasäure<sup>1)</sup> ( $39^{\circ}$  und  $33^{\circ}$ ), die Chlor-erucasäure und Chlor-brassidinsäure<sup>2)</sup> ( $42^{\circ}$  und  $37-38^{\circ}$ ) u. a., während über die Löslichkeit dieser Säuren nichts Genaueres bekannt geworden ist. Unter diesen Umständen ist es begreiflich, daß ein Gemisch der Amyl-cumarsäure und Amyl-cumarinsäure, wie es bei der Belichtung entsteht, durch Lösungsmittel nicht trennbar ist, aber da ihre Amide, in die die Säuren ohne Umlagerung überführbar sind, einen beträchtlichen Löslichkeitsunterschied zeigen, so machte die Bestimmung des Umlagerungsbetrages auf diesem Umwege keine Schwierigkeiten.

Die Amide der Alkyl-cumarsäuren verhalten sich, wie auch sonst schon festgestellt<sup>3)</sup>, bei der Belichtung durch ultraviolette Strahlen noch günstiger, als die freien Säuren: man erhält die *allo*-Amide in fast allen Fällen nahezu quantitativ, nur bei den Amyl-Säuren wurden nur  $85-90\%$  der labilen Formen isoliert. Die Gruppe  $\text{CONH}_2$  zeigt stets eine weit größere Anziehung zu dem aromatischen Rest als die Gruppe  $\text{COOH}$ , und es scheint das auch für die alipha-

<sup>1)</sup> Schröder, A. 143, 38 [1867].    <sup>2)</sup> Holt, B. 24, 4126 [1891].

<sup>3)</sup> z. B. R. Stoermer, B. 44, 657 [1911].

tischen  $\alpha, \beta$ -Säuren zu gelten<sup>1)</sup>. Auffallend ist die schwierige Verseifbarkeit dieser Amide, so daß man auf dem gewöhnlichen Wege die zugehörigen Säuren kaum wiedererhalten kann. Selbst vielstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge ist ohne Wirksamkeit. Nur nach der Methode von Bouveault, mit konzentrierter Schwefelsäure und Natriumnitrit, gelingt die Verseifung, aber wie zu erwarten, unter Umlagerung der labilen in die stabile Form. Wir sehen darin zugleich einen Beweis dafür, daß es sich bei beiden Säuren wirklich um *iso*-Amyl-Verbindungen handelt, denn von vornherein war die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß das zufällige Zusammentreffen der Schmelzpunkte der beiden Säuren seinen Grund vielleicht darin haben könnte, daß das zur Herstellung notwendige *i*-Amyljodid nicht einheitlich war und die stereochemische Verschiedenheit der beiden Säuren noch durch einen verschiedenen Bau der Amylkette kompliziert war. Aber bei der Verseifung des Amyl-cumarinsäure-amids wurde eine ganz einheitliche Amyl-cumarsäure erhalten, die genau denselben Schmelzpunkt besaß, wie die synthetisch dargestellte Säure, und mit dieser keine Depression gab. Der Bau der Amyl-Gruppe muß also in beiden Fällen der gleiche gewesen sein.

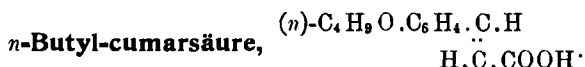
Einer auffallenden Erscheinung muß noch gedacht werden, die bei der Untersuchung der Salze der höheren Alkyl-cumarsäuren beobachtet wurde. Die Calcium-, Strontium- und Barium-Salze der stereoisomeren Amyl- und Butyl-cumarsäuren zeigen die besondere Eigentümlichkeit, sich außer in Alkohol auch in Benzol und Äther zu lösen, ja man kann einzelne Salze direkt aus der wäßrigen Fällung ausäthern, wie z. B. das Calciumsalz der stabilen Amyl-cumarsäure. Aber obwohl dies Salz fast sechzig Mal so löslich in wasserfreiem Äther ist, als dasselbe Salz der labilen Säure, ist die Trennung eines Gemisches durch Äther auf keine Weise zu bewerkstelligen, weil, anscheinend auf Grund von Induktionserscheinungen, das Salz der stereoisomeren Säure in die Fällung oder Lösung immer mit übergeht.

Auch die Natrium- und Silber-Salze der Amyl-cumarsäuren zeigen die Erscheinung der Löslichkeit in Äther und Benzol. Die Natriumsalze lösen sich trübe und anscheinend kolloidal und hinterbleiben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gelatinös. Die Kupfersalze zeigen diese Löslichkeit nicht.

Bei der Gleichheit der Schmelzpunkte und der Löslichkeit der beiden Amyl-cumarsäuren in organischen Lösungsmitteln war von be-

<sup>1)</sup> Vergl. die I. Arbeit von Stoermer und Stockmann in diesem Heft (S. 1786).

sonderem Interesse die Bestimmung des Energieinhalts und der Dissoziationskonstanten der Säuren<sup>1)</sup>. Während bei den niederen Homologen bis zu den Butylsäuren, wie hier nochmals hervorgehoben werden muß, die Umwandlungswärme ca. 6 kg-Cal. pro Molekül beträgt, schrumpft sie bei den sich so ähnlichen Amyl-Säuren bis auf 1.6 kg-Cal. zusammen. Andererseits ist das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der beiden Säuren kein wesentlich anderes, als es bei einzelnen Paaren der niederen Alkyl-cumarsäuren gefunden wurde. Hier sind also deutliche und charakteristische Unterscheidungsmerkmale der Stereoisomeren aufgefunden.



Die Gewinnung der *n*-Butyl-cumarsäure erfolgte auf dem von R. Stoermer und Neckel<sup>2)</sup> angegebenen Wege.

10 g Cumarsäure-methylester vom Schmp. 137° wurden in 50 ccm Alkohol, in dem 1.29 g Natrium aufgelöst waren, eingetragen und die Mischung nach Hinzufügen von 12.1 g *n*-Butyljodid (Kahlbaum) vier Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nachdem die Fluorescenz nach weiterem 24-stündigen Stehen fast ganz verschwunden war, wurde der Alkohol abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl, der *n*-Butyl-cumarsäure-methylester mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Nach zwei Stunden wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und die Butyl-cumarsäure durch Salzsäure ausgefällt. Sie erstarrt bald und wird aus verdünntem Alkohol und dann aus warmem Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 60%.

Die *n*-Butyl-cumarsäure krystallisiert aus Alkohol in flachen Täfelchen vom Schmp. 89—90°. Aus Petroläther muß sie sich in rhombischen Blättchen abscheiden, andernfalls ist sie noch nicht rein, sondern enthält noch Cumarsäure und zeigt in Soda gelöst noch schwache Fluorescenz. Zur vollständigen Reinigung führt man sie dann in das Calciumsalz über, wäscht dies mit Wasser aus und zerlegt es mit Alkalilauge. Die Löslichkeit der Säure in Petroläther beträgt bei 17° 0.447%. In heißem Petroläther ist sie nur wenig löslicher. In Sodalösung zeigt sie keine Fluorescenz.

0.1564 g Sbst.: 0.4053 g CO<sub>2</sub>, 0.1034 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.9, H 7.27.

Gef. » 70.67, » 7.39.

Das Butyl-cumarsäure-amid erhält man leicht, wenn man die fein gepulverte Säure (2 g) in wasserfreiem Äther (15 ccm) löst,

<sup>1)</sup> W. Roth und R. Stoermer, B. 46, 260 [1913].

<sup>2)</sup> B. 44, 646 [1911].

1 Mol. Phosphorpentachlorid (1.9 g) fein gepulvert hinzugefügt, die Mischung etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach dem Erkalten in überschüssiges gekühltes konzentriertes Ammoniak einträgt. Das Amid scheidet sich sofort rein weiß ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 143—144°. Es bildet seidenglänzende, weiße, verfilzte Nadelchen und ist in Petroläther und Ligroin so gut wie unlöslich.

0.1642 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N$ . Ber N 6.4. Gef. N 6.29.

Die Amide der übrigen Säuren, besonders der *allo*-Formen werden in derselben Weise dargestellt, nur muß vorsichtiger erwärmt werden. Die *allo*-Amide scheiden sich häufig erst bei völligem Verdunsten des Äthers ab, die stabilen sind meist viel schwerer löslich.

Belichtet man die *n*-Butyl-cumarsäure in methylalkoholischer Lösung 10 Tage lang an der Uviollampe, so wird sie zu 65—70% in die *n*-Butyl-cumarinsäure umgelagert.

Nach 14-tägiger Belichtung beträgt die Umlagerung nur wenig mehr, nämlich 75—78 %, dabei findet bereits geringe Zersetzung statt. Man gewinnt die *allo*-Säure, indem man die belichtete Lösung unter Verdunsten des Lösungsmittels fraktioniert krystallisiert. Die ersten Fraktionen enthalten noch stabile Säure, die letzten werden aus verdünntem Methylalkohol und Petroläther wiederholt umkrystallisiert und schmelzen dann bei 53—54°. Wir erhielten aus 3 g stabiler Säure 1.7 g ganz reine Butyl-cumarinsäure, die mit synthetisch dargestellter Säure (s. u.) keine Depression gab. Sie krystallisiert aus Petroläther in kleinen, derben, tafelförmigen Krystallen; ihre Löslichkeit darin beträgt 16.4 %.

0.1542 g Sbst.: 0.3989 g CO<sub>2</sub>, 0.1073 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{16}O_3$ . Ber. C 70.9, H 7.27.

Gef. » 70.65, » 7.7.

Synthetisch erhält man die Säure, indem man 10 g Cumarin (1 Mol.) in 50 ccm Alkohol, der 2.81 g Natrium (2 Mol.) gelöst enthält, einträgt, der Mischung 11.2 g *n*-Butyljodid (1 Mol.) zusetzt und das Ganze 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Man destilliert dann den Alkohol größtenteils ab, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit Salzsäure. Die meist ölig ausfallende Säure wird mit Sodalösung aufgenommen und zur Entfernung von Cumarin mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Salzsäure fällt dann aus der filtrierten Lösung meist sofort erstarrende weiße Butyl-cumarinsäure aus, die aus Petroläther umkrystallisiert wird.

Belichtet man *n*-Butyl-cumarsäure-amid 14 Tage lang in methylalkoholischer Lösung und zieht nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sukzessive mit Ligroin aus, so erhält man fast nur *n*-Butyl-cumarinsäure-amid (ca. 95 %), nur ein sehr geringer Anteil zeigt

den Schmelzpunkt des stabilen Amids. Die labile Form wird aus Benzol oder Ligroin umkrystallisiert und bildet weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 91°. Sie gibt mit dem synthetisch erhaltenen Amid keine Depression.

0.1537 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N$ . Ber. N 6.4. Gef. N 6.29.

*iso*-Butyl-cumarsäure,  $(i)C_4H_9O.C_6H_4.C.H$   
 $H.C.CO_2H$

Die Gewinnung dieser Säure erfolgte genau in derselben Weise, wie für die *n*-Butyl-Säure angegeben. Sie bildet weiße, gut ausgebildete Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 98° liegt. Sie ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und läßt sich aus Eisessig oder heißem Ligroin umkrystallisieren. Ihre Löslichkeit in Petroläther beträgt bei 18° 0.385 %.

0.1573 g Sbst.: 0.4079 g  $CO_2$ , 0.1038 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{16}O_3$ . Ber. C 70.9, H 7.27.

Gef. » 70.72, » 7.38.

Ihr Amid bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße Nadelchen vom Schmp. 140°. Es ist löslich in warmem Alkohol und Benzol, sehr wenig in heißem Ligroin, so gut wie unlöslich in Petroläther.

0.1521 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N$ . Ber. N 6.4. Gef. N 6.32.

Belichtet man die stabile Säure 10 Tage lang in methylalkoholischer Lösung an der Uviolampe und zieht nach dem Verdunsten des Lösungsmittels den Rückstand mit kaltem Ligroin aus, so erhalten die ersten Auszüge fast die gesamte *iso*-Butyl-cumarsäure im Betrage von ca. 67 %. Diese wird nach dem Kochen mit Tierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann konstant bei 75°. Die Mischprobe mit synthetisch dargestellter *allo*-Säure ergibt keine Depression. Die Säure bildet weiße Krystalle und ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Ihre Löslichkeit in Petroläther beträgt bei 18° 4.61 %.

0.1521 g Sbst.: 0.3942 g  $CO_2$ , 0.1021 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{16}O_3$ . Ber. C 70.9, H 7.27.

Gef. » 70.68, » 7.5.

Die synthetisch aus Cumarin dargestellte Säure hat dieselben Eigenschaften.

Belichtet man *iso*-Butyl-cumarsäure-amid in methylalkoholischer Lösung, so läßt sich in derselben Weise, wie oben für das *n*-Butylamid angegeben, mit Hilfe von Ligroin leicht das *iso*-Butyl-cuma-

rinsäure-amid in einer Ausbeute von 95—99 % isolieren. Es bildet weiße Nadeln vom Schmp. 105° und ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in kaltem Benzol und in heißem Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.

0.1487 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N$ . Ber. N 6.4. Gef. N 6.5.

#### *iso*-Amyl-cumarsäuren.

Die Darstellung der *iso*-Amyl-cumarsäure ist die gleiche, wie die der butylierten Säure. Zur Reinigung wird sie wie jene in das Calciumsalz übergeführt und bildet, daraus mit Salzsäure abgeschieden und aus heißem Petroläther umkrystallisiert, sehr charakteristische, rhombische Krystalle vom Schmp. 79—80°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig und Toluol, ihre Löslichkeit in Petroläther beträgt bei 17° 1.56 %. Sie entsteht in einer Ausbeute von 70—80 %.

0.1686 g Sbst.: 0.4426 g  $CO_2$ , 0.1203 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{18}O_2$ . Ber. C 71.7, H 7.69.

Gef. > 71.59, > 7.9.

Das *iso*-Amyl-cumarsäure-amid bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, feine, weiße Krystallnadeln vom Schmp. 144—145° und ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther.

0.1592 g Sbst.: 8.0 ccm N (19.5°, 744 mm).

$C_{14}H_{19}O_2N$ . Ber. N 6.02. Gef. N 5.86.

Die *iso*-Amyl-cumarinsäure, aus Cumarin, Natriumäthylat und *i*-Amyljodid dargestellt, bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, spießige, weiße Krystalle vom Schmp. 80—81°, aus heißem Petroläther büschelförmig an einander gelagerte, feine weiße Nadeln vom Schmp. 80—80.5°. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, in Petroläther beträgt die Löslichkeit 1.53 %.

0.1734 g Sbst.: 0.4559 g  $CO_2$ , 0.1231 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{18}O_2$ . Ber. C 71.7, H 7.69.

Gef. > 71.7, > 7.94.

Die Mischprobe der beiden stereoisomeren Säuren ergab eine Depression von ca. 20°.

Das *iso*-Amyl-cumarinsäure-amid bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, feine, weiße Krystallnadelchen vom Schmp. 76—77°. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, heißem Ligroin und in viel heißem Wasser. Ausbeute fast quantitativ.

0.1542 g Sbst.: 7.6 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{14}H_{19}O_2N$ . Ber. N 6.02. Gef. N 5.96.

Verseift man das Amid nach Bouveault mittels konzentrierter Schwefelsäure und Natriumnitrit, so erhält man nach dem Ausfällen durch Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther lediglich die stabile Amyl-cumarsäure, die mit der obigen Säure keine Depression gibt.

Die Natriumsalze der beiden stereoisomeren Säuren wurden erhalten durch Auflösen überschüssiger Säure in Sodalösung, Abfiltrieren und vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade. Sie sind beide amorph, in Wasser sehr leicht löslich, und durch Kochsalzlösung aussalzbar. Das Salz der Cumarinsäure ist sehr hygroskopisch und zerfließt bei mehrtägigem Stehen an der Luft. In Alkohol sind beide Salze leicht löslich und hinterbleiben beim Verdunsten des Alkohols gelatinös. In Äther lösen sich die Salze beide trübe und die Lösung geht trübe durchs Filter. In Benzol ist das amylocumarinsäure Salz löslicher, als das der stabilen Säure; aus beiden Lösungsmitteln hinterbleiben die Verbindungen gelatinös.

Die Kupfersalze, erhalten durch Neutralisation der Säuren mit Ammoniak und Fällen mit Kupfersulfat, sind grünliche, amorphe Massen, die in Äther und Benzol unlöslich sind, löslich in Alkohol, ohne daraus zu krystallisieren.

Die Silbersalze, dargestellt durch Lösen der Säuren in einer ungenügenden Sodamenge und Fällen mit Silbernitrat, bilden weiße, lichtempfindliche Fällungen, die feucht oder trocken in Äther teilweise löslich, in Alkohol unlöslich sind. Auch in Benzol lösen sie sich auf. Das Salz der Cumarinsäure fällt beim Abkühlen in kleinen Nadeln aus.

Die Bariumsalze, wie die Kupfersalze gewonnen, fallen amorph und voluminös aus. Das cumarsäure Salz ist in viel Wasser nicht löslich, das cumarinsäure Salz löst sich in viel Wasser, besonders in der Wärme, klar auf und kann durch Kochsalzlösung ausgesalzen werden. Eine Trennung des Gemisches beider Salze ist so aber nicht durchzuführen. In Äther, Benzol und Alkohol sind beide Salze löslich. Ganz ähnlich verhalten sich die Strontiumsalze.

Die Calciumsalze fallen weiß und amorph aus. Auch hier ist das Salz der Cumarinsäure in viel kaltem Wasser löslich, das der Cumarsäure nur teilweise. Letzteres ist aus der Fällung durch Äther direkt ausschüttelbar, ersteres nicht, aber eine Trennung eines Gemisches ist auf diese Weise ebenfalls nicht auszuführen. Beide Salze enthalten, lufttrocken, 2 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100—105° ziemlich rasch verlieren. Von den entwässerten Salzen ist das der labilen Säure ätherunlöslich geworden, das der stabilen hat seine Löslichkeit in Äther behalten. Das krystallwasserhaltige, trockne Salz der Cumarsäure löst sich zu 3.65 % in Äther, das der Cumarinsäure nur zu 0.064 %. Aus Alkohol kann man beide Salze gut krystallisiert erhalten; die Krystalle bilden zu Rosetten vereinigte Nadeln, die in beiden Fällen 2 Mol. Krystallalkohol enthalten<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Näheres vergl. die Dissertation des Hrn. H. Ladewig, Rostock 1913.



Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß auch die butyl-cumarsauren Erdalkalisalze in Äther löslich sind.

Die Belichtung der Amyl-cumarsäure erfolgte in methylalkoholischer Lösung und zwar 10, 14 und 20 Tage lang, wonach das Gleichgewicht erreicht war. Die Mengen der hierbei in die *allo*-Form umgelagerten Säure betragen 60, 78 und 80 % und die Ermittlung dieser erfolgte durch Überführung des Säuregemisches in die Amide, die dann durch folgendes Ausziehen mit heißem Ligroin getrennt wurden. Mit Leichtigkeit wurde hierbei das *iso*-Amyl-cumarinsäureamid vom Schmp. 76° erhalten, während der Rückstand aus dem Amyl-cumarsäureamid vom Schmp. 145° bestand.

In ganz ähnlich glatter Weise erfolgte die Umlagerung des Amyl-cumarsäureamids in methylalkoholischer Lösung, nur daß hier das Gleichgewicht schon nach 10 Tagen erreicht und die Trennung einfacher war. Durch Ausziehen mit heißem Ligroin wurden nach 10 wie nach 20 Tagen 90 % des Amyl-cumarinamids vom Schmp. 76° erhalten. Umgekehrt geht das *allo*-Amid an der Uviolampe zu etwa 10 % in das stabile Amid vom Schmp. 145° über.

Rostock, im April 1914.

## 260. R. Stoermer und H. Ladewig: Über Veresterungen durch ultraviolettes Licht.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. Mai 1914.)

Die Auffindung der Tatsache, daß sich eine Reihe von Säuren bei Anwesenheit eines Katalysators oder auch ohne solchen leicht bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in ihre Ester verwandeln lassen, verdanken wir einem Zufall. Wir gingen von dem Gedanken aus, daß die *cis-trans*-isomeren Dicarbonsäuren ringförmiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe, die den stereoisomeren ungesättigten Carbonsäuren in vielen Stücken so sehr gleichen, derselben Umlagerung fähig sein müßten, die von so zahlreichen stabilen Äthylen-carbonsäuren zu ihren labilen Formen geführt hatte, und unterwarfen zu diesem Zweck die *trans*-Formen der Hexahydro-terephthalsäure und der Pentamethylen-1,2-dicarbonsäure in methylalkoholischer Lösung der Bestrahlung durch das Licht der Uviolampe. Zu unserer Überraschung erhielten wir niemals, auch nicht in andren Lösungsmitteln, die erwarteten *cis*-Formen, sondern in größerer oder geringerer Menge die Mono- oder Dimethylester der *trans*-Säuren.