

von den verschiedenartigen Änderungen der Kohlenstoffbindungen her, da im übrigen die Reaktion hier wie dort vollkommen gleich verläuft. Beim Propylen wird eine der Zweiring-Bindungen aufgespalten: Energieverbrauch 126.5 Cal., die andere geht in die normale Bindung über: Energiegewinn  $137.5 - 126.5 = 11$  Cal., mithin Gesamtverbrauch 115.5 Cal. Beim Trimethylen: Verbrauch 127, Gewinn  $2 \times (137.5 - 127) = 21$ , Gesamtverbrauch 106, d. i. 9.5 Cal weniger als beim Propylen, in Übereinstimmung mit den 9.4 Cal., die Berthelot für die Reaktionswärme der zweiten Reaktion mehr gefunden hat.

#### 144. R. Stoermer und Karl Sandow: Über die Siedepunkte stereoisomerer Zimtsäureester.

[Mitteilung aus der Organ. Abteil. des Chem. Inst. der Universität Rostock.]  
(Eingegangen am 4. Mai 1920.)

Vor drei Jahren haben Stoermer, Grimm und Laage<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Siedepunkte der Ester stereoisomerer Zimtsäuren eine bestimmte Gesetzmäßigkeit aufweisen, insofern, als die Ester der *cis*-Formen einen 12–15° tiefer liegenden Siedepunkt besitzen, als die der entsprechenden *trans*-Säuren, selbst in den Fällen, wo der Schmelzpunkt der freien *cis*-Form einmal höher lag, als der der zugehörigen *trans*-Form. Da das Material zur Untersuchung der letztgenannten Fälle noch recht dürftig war, so haben wir uns die Aufgabe gestellt, nach solchen höher schmelzenden *allo*-Säuren zu suchen, um an ihnen die aufgefundenen Gesetzmäßigkeit weiter zu erhärten. Den Weg dazu wies die damals gemachte Beobachtung, daß die *allo*- $\beta$ -Methyl-zimtsäure und die *allo*-*o*-Methoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure fast 30° höher schmolz, als die entsprechende stabile Form, und wir hofften, bei anders substituierten Alkyläther- $\beta$ -methyl-cumarinsäuren ähnliche Verhältnisse wiederzufinden. Dies ist wirklich der Fall; die labilen  $\beta$ -methylierten Äthyl-, Propyl- und Butyläther-cumarinsäuren haben alle einen höheren Schmelzpunkt, als die entsprechenden stabilen Cumarinsäuren, und die zugehörigen Ester folgen ebenso ohne Ausnahme der beobachteten Gesetzmäßigkeit. Man hat also tatsächlich in dem Siedepunkt stereoisomerer Zimtsäureester ein Kriterium dafür, ob die zugehörige freie Säure der *allo*-Reihe angehört oder nicht. Was für die bisher ausschließlich untersuchten Methylester gilt, trifft zweifelsohne auch für andere Ester zu; wir haben aber nur in einem Falle dies festgestellt, nämlich bei den

<sup>1)</sup> B. 50, 959 [1917].

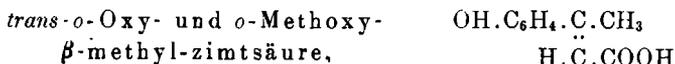
Äthylestern der *o*-Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäuren. Bei den Estern dieser Säuren ist noch der bemerkenswerte Fall zu beobachten, daß die Ester der niedriger schmelzenden *trans*-Form selbst höher schmelzen, als die der höherschmelzenden *cis*-Form, ja sogar, daß ausnahmsweise der Äthylester einen um 10° höher liegende Schmelzpunkt besitzt, als der Methylester.

Dargestellt wurden die Säuren aus dem nach den Angaben von Simonis und Peters<sup>1)</sup> bzw. Holländer<sup>2)</sup> jetzt schon leichter zugänglichen 4-Methyl-cumarin durch Aufspaltung und nachfolgende Alkylierung bzw. Umlagerung der primär erhaltenen *cis*-Formen in die zugehörigen *trans*-Formen mittels konz. Kalilauge. Während bekanntlich Cumarinsäure durch Erhitzen mit konz. Lauge leicht in Cumarsäure umlagerbar ist, soll Methyläther-cumarinsäure nach Reyhler<sup>3)</sup> selbst durch Erhitzen mit einer konz. Alkalialkohollösung nicht in die isomere Methyläther-cumarsäure verwandelt werden. Wir fanden, daß die Äthyläther- $\beta$ -methyl-cumarinsäure durch mehrstündiges Erhitzen mit 33-proz. Kalilauge restlos in die stabile Säure übergeht. Die Esterifizierung der Säuren gelingt sehr gut in sodaalkalischer Lösung mit Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Schmelz- und Siedepunktregelmäßigkeiten der Säuren und ihrer Ester.

	Schmp.	Siedepunkt und Schmelzpunkt des Methylesters
<i>trans</i> - <i>o</i> -Methoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure	96°	178—179° (28 mm), Öl
<i>cis</i> -" " "	123°	164° " "
<i>trans</i> - <i>o</i> -Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure	111—112°	160—161° (13 mm), 43° Öl
<i>cis</i> -" " "	138°	148—148.5° " "
<i>trans</i> - <i>o</i> -Propyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure	72°	177° (20 mm), Öl
<i>cis</i> -" " "	108°	167° " "
<i>trans</i> - <i>o</i> - <i>n</i> -Butyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure	57°	187—188° (24 mm), Öl
<i>cis</i> -" " "	74°	175° " "

### Versuche.



Das zur Gewinnung der *o*-Oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure nötige 4-Methyl-cumarin wurde im wesentlichen nach dem Verfahren von

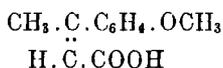
<sup>1)</sup> B. 41, 831 [1908].

<sup>2)</sup> Dissert., Charlottenburg 1909.    <sup>3)</sup> C. 1908, I 2097.

Holländer (l. c.) dargestellt<sup>1)</sup>, woraus sich durch 5-stündiges Kochen mit 33-proz. Kalilauge etwa 60 % an *o*-Oxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure gewinnen läßt. Durch längeres Kochen wird die Ausbeute nur unwesentlich gesteigert, sie erreicht nach 12-stündigem Erhitzen höchstens 70 % Fries und Klostermann<sup>2)</sup>, die die Säure ebenso gewannen, geben den Schmp. 154° an; geht man von reinstem Methylcumarin aus (Schmp. 82°), so schmilzt die Säure nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 160°. Leitet man in die methylalkoholische Lösung unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade kurze Zeit Salzsäure ein, so entsteht der Methylester der Säure, der beim Eingießen in Wasser zunächst ölig ausfiel, aber aus Toluol in einer Kältemischung schließlich krystallisierte und bei 143° schmolz. Er gab bei der Verseifung die bei 160° schmelzende Säure zurück. Wird das Einleiten des Salzsäuregases länger als 1/2 Stunde fortgesetzt, so wird die Säure in 4-Methyl-cumarin zurückverwandelt.

Die auf anderem Wege bereits gewonnene Methyläthersäure<sup>3)</sup> ließ sich gut aus der Oxysäure durch Methylieren mittels Dimethylsulfats darstellen. 7 g dieser Säure (1 Mol.) werden in 40 g Wasser unter Zusatz von 4.5 g Kalihydrat (2 Mol.) gelöst und mit 10 g Dimethylsulfat (2 Mol.) unter Umschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade versetzt. Der abgeschiedene Ester der Methyläthersäure ergab nach dem Verseifen reine *o*-Methoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure vom Schmp. 96°, die aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert werden kann. Der eben erwähnte Ester, sorgfältig durch Schütteln mit Natronlauge und Ammoniak gereinigt, bleibt flüssig und siedet bei 28 mm Druck bei 178—179°.

*allo-o*-Methoxy- $\beta$ -methyl-  
zimtsäure,



Diese früher bereits<sup>4)</sup> durch ultraviolette Bestrahlung aus der stabilen Säure gewonnene Form läßt sich bequem folgendermaßen erhalten: 3.2 g 4-Methyl-cumarin (1 Mol.) werden mit 2.2 g Kali-

<sup>1)</sup> Vergl. die Dissertation von Karl Sandow: Über einige neue Alkyläther-cumar- und -cumarinsäuren, Rostock 1919.

Die Arbeit des Hrn. Sandow erlitt durch den Krieg eine Unterbrechung, während deren verschiedene Ergebnisse, so die über Naphthocumar- und -cumarinsäuren leider verloren gingen. Stoermer.

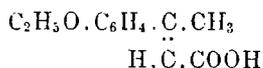
<sup>2)</sup> A. 379, 90 [1911].

<sup>3)</sup> Stoermer, Grimm und Laage, B. 50, 977 [1917]

<sup>4)</sup> B. 50, 978 [1917].

hydrat (2 Mol.) unter Zusatz von 6 g Wasser und 2 g Alkohol auf dem Wasserbade eingedampft, sodann mit 6 g Wasser verdünnt und mit 5 g Dimethylsulfat (2 Mol.) unter Schütteln und Erwärmen versetzt. Der abgeschiedene Ester wurde schließlich durch Kochen mit überschüssigem Alkali verseift und die Säure ausgefällt. Zur Reinigung wurde sie in Soda gelöst, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und die wieder ausgefällte Säure aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 123°. Die Säure ließ sich leicht in Sodalösung durch Dimethylsulfat in den reinen Ester überführen, der nach dem Reinigen mit Ammoniak, Trocknen und Destillieren als Öl hinterblieb, nach 4 Jahren — während des Krieges — aber erstarrt war und große weiße Krystalle vom Schmp. 44° bildete. Der Siedepunkt lag bei 28 mm Druck bei 164°.

*trans*-*o*-Äthoxy-  
β-methyl-zimtsäure



1.8 g β-Methyl-cumarsäure (1 Mol.) wurde in 20 g Wasser unter Zusatz von 1.1 g Kalihydrat (2 Mol.) gelöst und auf dem Wasserbade allmählich mit 3.1 g Diäthylsulfat (2 Mol.) unter Umschütteln versetzt. Der abgeschiedene Äther-ester wurde dann durch Kochen mit Natronlauge verseift und die durch Salzsäure ausgefällte Äthyläther-β-methyl-cumarsäure aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Säure schmilzt bei 111—112°.

0.1028 g Sbst : 0.2636 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.87, H 6.85.

Gef. » 69.94, » 6.95.

Durch Behandeln der Säure mit Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung läßt sich leicht der Methylester darstellen, der sich zunächst ölig abscheidet, aber beim Erkalten fest und krystallinisch wird. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 43° und siedet unter 13 mm Druck bei 160—161°. Derbe Krystalle.

Der Äthylester, ebenso dargestellt, oder durch Unterbrechen der zuerst angeführten Darstellung, wurde nach dem sorgfältigen Ausschütteln mit Sodalösung und Ammoniak ebenfalls alsbald fest und schmolz, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 53°, also noch höher als der Methylester. Derbe Krystalle.

Das Amid der *o*-Äthoxy-β-methyl-zimtsäure erhält man, wenn man 0.65 g (1 Mol.) der Säure in 20 ccm trockenem Äther löst, mit 0.65 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) auf dem Wasserbade ½ Stde. erwärmt und die stark abgekühlte Lösung in 25 ccm konz. Ammoniak einträgt. Das Amid wurde aus verdünntem Methylalkohol und dann aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert: es schmolz bei 97°.

0.1538 g Sbst.: 9.45 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N$ . Ber. N 6.83. Gef. N 7.08.

*allo-o*-Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure,  $\begin{array}{c} CH_3.C.C_6H_4.OC_2H_5 \\ H.C.COOH \end{array}$

Die Darstellung dieser Säure entspricht völlig der bereits oben geschilderten Gewinnung der *o*-Methoxysäure, unter Verwendung von 3.2 g 4-Methyl-cumarin. 2–3 g Kalihydrat und 6.2 g Diäthylsulfat. Auch die Reinigung war völlig die gleiche. Die Äthoxysäure schied sich nach Verseifung des Esters zunächst ölig ab, wurde aber bald fest und schmolz, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bei 138°. Ausbeute 2.5 g, fischgräten-ähnliche Krystalle.

0.0643 g Sbst.: 0.1653 g  $CO_2$ , 0.0379 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{14}O_3$ . Ber. C 69.87, H 6.85.

Gef. » 70.11, » 6.60.

Erhitzt man die Säure 5 Stunden am Rückflußkühler mit 33-proz. Kalilauge, so geht sie glatt in die bei 111–112° schmelzende stabile Säure über.

Der Methyl ester entsteht, wie vorher bei der stabilen Säure beschrieben, leicht in sodaalkalischer Lösung mittels Dimethylsulfats und bildet nach Reinigung mit Ammoniak und Destillieren ein nicht erstarrendes Öl vom Sdp. 148–148.5° bei 13 mm Druck.

Der Äthylester, aus reiner Säure durch Einwirkung von Diäthylsulfat gewonnen, hinterbleibt ebenfalls als farbloses Öl, dessen Siedepunkt bei 11 mm Druck bei 152° lag.

Das Amid der *allo-o*-Äthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure, ebenso wie das stabile Amid dargestellt, hinterbleibt aus Äther in Form von groben Krystallen, die aus verdünntem Methylalkohol und dann aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert bei 118° schmelzen. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.0501 g Sbst.: 3.1 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N$ . Ber. N 6.83. Gef. N 7.12.

*trans-o-n*-Propyloxy-  $n-C_3H_7O.C_6H_4.C.CH_3$   
 $\beta$ -methyl-zimtsäure,  $H.C.COOH$

Zur Darstellung der Säure wurden 1.3 g Natrium in 30 ccm Alkohol gelöst, dazu 5 g  $\beta$ -Methyl-cumarsäure gegeben und die Lösung nach Hinzufügen von 9.5 g *n*-Propyljodid vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 24 Stdn. wurde der Alkohol abdestilliert, der Äther-ester mit Wasser abgeschieden und durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Beim Ansäuern fiel die *o*-Propyloxy-

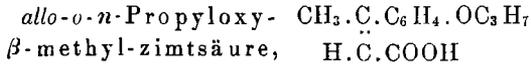
$\beta$ -methyl-zimtsäure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 72° schmolz. Feine Nadeln, Ausbeute 6.1 g.

0.1583 g Sbst.: 0.4126 g CO<sub>2</sub>, 0.1020 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.90, H 7.27.

Gef. » 71.09, » 7.21.

Der Methylester wurde in der üblichen Weise in Sodalösung mit Hilfe von Dimethylsulfat hergestellt. Er erstarrte nicht und siedete unter 20 mm Druck bei 177°.



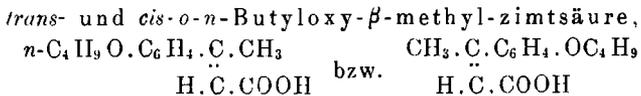
Zwecks Gewinnung dieser Säure fügt man 5 g 4-Methyl-cumarin (1 Mol.) zu ca. 30 ccm Alkohol, in welchem 1.4 g Natrium (2 At.) gelöst sind, versetzt mit 5.3 g *n*-Propyljodid (1 Mol.) und erhitzt 3 Stunden auf dem Wasserbade. Am nächsten Tage verjagt man den Alkohol, nimmt mit Wasser auf und fällt mit verdünnter Salzsäure aus. Die zuerst ölige, später erstarrende Säure wird zwecks Reinigung in Soda gelöst und diese Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die wiedergefällte *o*-Propyloxy- $\beta$ -methyl-zimtsäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 108°. Ausbeute 4.2 g.

0.0475 g Sbst. 0.1235 g CO<sub>2</sub>, 0.0311 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.90, H 7.27.

Gef. » 70.91, » 7.33.

Der Methylester entsteht nach dem üblichen Verfahren mittels Dimethylsulfats in Sodalösung, wobei zwecks völliger Überführung der Säure die Methylierung mehrfach wiederholt werden muß. Der farblose, nur schwach riechende Ester siedet bei 20 mm Druck bei 167° und bleibt flüssig.



Die *trans*-Säure erhält man nach dem oben bei der Propylverbindung geschilderten Verfahren unter Verwendung von 5.7 g  $\beta$ -Methylcumarsäure, 35 ccm Alkohol, 1.5 g Natrium und 16 g *n*-Butyljodid. Die nach dem Verseifen des Esters ausgefällte Säure fiel schmierig aus und erstarrte erst nach längerem Stehen. Aus stark verdünntem Methylalkohol krystallisiert sie in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 57°.

0.1075 g Sbst.: 0.2821 g CO<sub>2</sub>, 0.0727 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.71, H 7.68.

Gef. » 71.57, » 7.57.

Der farblose Methylester der *trans*-Säure, der ölig bleibt, siedet bei 187—188° unter 24 mm Druck.

Die *cis*-*o*-Butyloxy- $\beta$ -methyl-cumarsäure, ebenfalls nach dem obigen bei der Propylverbindung angegebenen Verfahren dargestellt, fällt zunächst ölig aus, wird aber nach einigen Stunden fest und läßt sich aus verdünntem Alkohol oder Toluol umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt lag dann bei 74°.

0.1009 g Sbst.: 0.2665 g CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.71, H 7.68.

Gef. » 72.04, » 7.51.

Der farblose, ölige Methylester siedet unter 24 mm Druck bei 175°.

#### 145. R. Stoermer und H. Kirchner: Über die Siedepunkte der Ester stereoisomerer ungesättigter Säuren.

[Mitteil. aus der Organ. Abt. des Chem. Instituts der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 4. Mai 1920.)

In der voranstehenden Abhandlung haben wir weitere Beiträge zu dem von Stoermer, Grimm und Laage<sup>1)</sup> ausgesprochenen Satze beigebracht, daß die Ester der *cis*-Formen stereoisomerer ungesättigter Zimtsäuren einen niedrigeren Siedepunkt besitzen, als die der zugehörigen *trans*-Formen. Wir haben diese Untersuchung zunächst auf die Ester der stereoisomeren halogenierten Zimtsäuren ausgedehnt, deren Konfiguration durch die Arbeiten von Roser und Haselhoff<sup>2)</sup>, Liebermann und Scholz<sup>3)</sup>, Erlenmeyer<sup>4)</sup>, Michael<sup>5)</sup>, Sudborough und Thompsen<sup>6)</sup>, Sudborough und James<sup>7)</sup>, James<sup>8)</sup> sowie Stoermer und Heymann<sup>9)</sup> mit großer Wahrscheinlichkeit ermittelt worden ist. Es handelte sich für uns darum, festzustellen, ob die Konfiguration dieser Säuren mit den Siedepunkten ihrer Ester entsprechend der beobachteten Gesetzmäßigkeit harmoniere, und ob in den wenigen Fällen, wo etwa noch Zweifel an der angenommenen Konfiguration bestehen konnten, wie bei den  $\beta$ -Chlor-zimtsäuren, sich aus den allgemeinen Siedepunktregelmäßigkeiten ein Rückschluß auf die Konfiguration ziehen ließe.

<sup>1)</sup> B. 50, 959 [1917].    <sup>2)</sup> A. 247, 140 [1888].    <sup>3)</sup> B. 25, 950 [1892].

<sup>4)</sup> A. 287, 24 [1895].    <sup>5)</sup> B. 34, 3552 und 3648 [1901].

<sup>6)</sup> Soc. 83, 1153 [1903].    <sup>7)</sup> Soc. 89, 109 [1906].

<sup>8)</sup> Soc. 99, 1620 [1911].    <sup>9)</sup> B. 46, 1249 [1913].