

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

Die *cis*-*o*-Butyloxy- β -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 CO₂, 0.0677 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₃. 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 Laage¹⁾ 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 Haselhoff²⁾, Liebermann und Scholz³⁾, Erlenmeyer⁴⁾, Michael⁵⁾, Sudborough und Thompsen⁶⁾, Sudborough und James⁷⁾, James⁸⁾ sowie Stoermer und Heymann⁹⁾ 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 β -Chlor-zimtsäuren, sich aus den allgemeinen Siedepunktregelmäßigkeiten ein Rückschluß auf die Konfiguration ziehen ließe.

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

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

⁶⁾ Soc. 83, 1153 [1903]. ⁷⁾ Soc. 89, 109 [1906].

⁸⁾ Soc. 99, 1620 [1911]. ⁹⁾ B. 46, 1249 [1913].

In allen Fällen zeigten die Methylester der sicher als *trans*-Formen erkannten Säuren, auch wo der Schmelzpunkt der freien Säure (wie bei der β -Brom-zimtsäure) niedriger liegt, als der der *cis*-Säure, regelmäßig einen höheren Siedepunkt, als der der *cis*-Formen, so vor allem bei der α -Brom- und β -Brom-zimtsäure und bei der α, β -Dichlor- und α, β -Dibrom-zimtsäure.

Für die niedriger schmelzende α -Chlor-zimtsäure war schon früher wegen der großen Übereinstimmung mit der *allo*- α -Brom-zimtsäure (Bildung eines sauren Anilinsalzes und sehr leicht löslicher Kalium- und Bariumsalze) die *cis*-Konfiguration angenommen worden. In Übereinstimmung hiermit siedet ihr Methylester 13° niedriger, als der der höher schmelzenden *trans*-Säure.

Von den beiden β -Chlor-zimtsäuren (Schmp. 142° und 132°) haben Michael und Pendleton¹⁾ die höher schmelzende als *allo*-Form bezeichnet, obwohl aus ihr keine *allo*-Zimtsäure gewonnen werden konnte. Da aber die 132° -er Säure in dem Verhalten ihrer Salze große Analogie mit der *allo*- β -Brom-zimtsäure zeigt (leicht lösliche Kalium- und Bariumsalze) und auch die 142° -er Säure eine ebensolche mit der β -Brom-zimtsäure, so haben Stoermer und Heymann²⁾ für sie die *cis*-Konfiguration angenommen, und unabhängig von ihnen ist James³⁾ auf Grund der Umwandelbarkeit der 132° -er Säure in die vom Schmp. 142° durch Erhitzen oder Sonnenbestrahlung, sowie ihrer Veresterungsgeschwindigkeit zu demselben Ergebnis gekommen. Hr. S. Reich⁴⁾ dagegen behält ohne nähere Begründung die ältere Auffassung bei. Der Methylester der 132° -er Säure zeigt nun einen um 16 — 17° niedrigeren Siedepunkt, als der der 142° -er Säure; man wird ihr also wohl auch aus diesem Grunde die *cis*-Konfiguration zuerteilen dürfen.

Auch die in neuerer Zeit bekannt gewordenen β -Jod-zimtsäuren⁵⁾ haben wir in den Kreis der Untersuchung gezogen und festgestellt, daß der Ester der als stabil bezeichneten Säure vom Schmp. 163 — 164° um 18° höher siedet, als der der labilen Form vom Schmp. 111 — 112°). Man wird ihre Konfigurationen wohl dementsprechend annehmen dürfen. In Übereinstimmung damit steht, daß die stabile Säure schwächer ist als die labile; das schwer lösliche Kaliumsalz der ersteren wird schon durch Essigsäure zersetzt, das der letzteren erst durch Salzsäure. Wir fanden, daß die *cis*-Form in

¹⁾ J. pr. [2] 40, 63 [1889]; Michael, B. 34, 3659 [1901].

²⁾ loc. cit. ³⁾ loc. cit. ⁴⁾ C. 1918, II 21.

⁵⁾ Bougault, Bl. [4] 21, 246 [1917]; C. r. 163, 237, 363 [1916].

⁶⁾ Bougault gibt den Schmp. 160 — 162° und 108 — 110° an.

derben, gelben Krystallen erhalten wird, während die *trans*-Form farblose Blättchen bildet, daß also der nicht häufige Fall eintritt, daß Stereoisomerie Farbenverschiedenheit veranlaßt, im selben Sinne wie bei den *cis*- und *trans*-Dibrom-zimtsäuren. Nicht im Einklang mit der angenommenen Konfiguration steht, falls sie sich bestätigen sollte, die Angabe, daß auch die stabile Form bei der Reduktion *allo* Zimtsäure liefert. Wir hatten aus Mangel an Material leider keine Gelegenheit, dies nachzuprüfen.

In der folgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte der *cis*- und *trans*-Säuren zusammengestellt, zugleich mit den Siedepunkten der entsprechenden Methylester und deren Schmelzpunkten. Die Siedepunkte wurden, um einer Zersetzung oder Umlagerung vorzubeugen, im Hochvakuum bestimmt, und zwar wurden stets ungefähr die gleichen Mengen Ester in gleich großen Kölbchen destilliert, das Thermometer befand sich ganz im Dampf.

Schmelzpunkte der Säuren	Siedepunkte der Methylester der		Schmelzpunkte der Ester			
	<i>cis</i> -	<i>trans</i> -	<i>cis</i> -Form	<i>trans</i> -Form	<i>cis</i> -	<i>trans</i> -
<i>α</i> -Chlor-zimtsäure 111° 137°			98—99° (0.6 mm)	108—109° (0.5 mm)	fl.	33—34°
<i>β</i> -Chlor-zimtsäure 132° 142°			96—97° (0.5 mm)	113—113.5° (0.5 mm)	34°	29°
<i>α</i> -Brom-zimtsäure 120° 131°			111° (0.6 mm)	120—121° (0.6 mm)	fl.	23°
<i>β</i> -Brom-zimtsäure 159—160° 135°			110—111° (0.6 mm)	122° (0.6 mm)	56°	fl.
<i>α</i> -Jod-zimtsäure 111—112° 163—164°			114—115° (0.4 mm)	132—133° (0.35 mm)	fl.	fl.
<i>α,β</i> -Dichlor-zimtsäure 121° 101°			113° (0.6 mm)	121° (0.6 mm)	fl.	fl.
<i>α,β</i> -Dibrom-zimtsäure 100° 136°			124° (0.5 mm)	138° (0.6 mm)	fl.	65°

Während also die Schmelzpunkte der freien Säuren in einigen Fällen umgekehrt liegen, wie sonst meist bei *cis*- und *trans*-Formen, zeigen die Ester der *cis*-Säuren ausnahmslos den tieferen Siedepunkt. Noch eine andere bemerkenswerte Tatsache ergibt sich aber aus obiger Tabelle, die geeignet ist, die angenommene Konfiguration zu stützen. Die Stellung des Halogens in den *α*- und *β*-halogenierten Säuren ist fast ohne Einfluß auf die Siedepunkte der Ester. *cis-α*- und *β*-Chlor-zimtsäureester haben fast genau den gleichen Siede-

punkt, ebenso *cis- α* - und β -Brom-zimtsäureester, und dasselbe ist bei *trans*-Formen der Fall, mit einer geringfügigen Abweichung bei *trans- α* und β -Chlor-zimtsäureester. Man wird zu dem Schluß genötigt, daß die Ursache hiervon in der gleichen Konfiguration zu suchen ist.

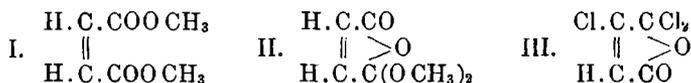
Sind die Schmelzpunkte der freien Säuren im allgemeinen kein sicheres Kriterium für die Erkennung von *cis*- oder *trans*-Form, so ist dies noch weniger bei denen der Ester oder Amide der Fall. Schmilzt die freie *cis*-Säure höher, so kann ihr der Schmelzpunkt des Methylesters folgen, wie bei der *allo- β* -Brom-zimtsäure, er kann aber auch tiefer liegen, wie aus der vorhergehenden Abhandlung (vergl. die *cis-o*-Methoxy- β -methyl-zimtsäure) hervorgeht¹⁾. Ist die *trans*-Säure die höherschmelzende, so liegt oft der Schmelzpunkt des Methylesters ebenfalls höher, doch kann auch hier, wie bei den β -Chlor-zimtsäuren, das Umgekehrte eintreten.

Soweit das bisher beigebrachte Beobachtungsmaterial genügt, kann man also nur aus den Siedepunkten der Ester — 19 Paare stereoisomerer Ester sind bisher im ganzen untersucht worden — einen Schluß auf die Konfiguration der zugehörigen Säuren machen; die regelmäßigen Siedepunktdifferenzen dürften also auf konstitutiven Eigenschaften beruhen. Dabei ist freilich hervorzuheben, daß bisher nur Säuren der aromatischen Reihe untersucht waren. In der Fettreihe stehen die Konfigurationen von Croton- und Isocrotonsäure und ihrer Analogen bekanntlich noch nicht fest, und es ist auch fraglich, ob wegen der andersartigen Natur der aliphatischen Radikale eine vollkommene Analogie zu erwarten ist. Aber Phenyl und Carboxyl wenigstens sind Gruppen von ähnlichem Wert — man denke an die Spannungsreihe der Radikale von Hantzsch²⁾ —, und man hätte für Fumar- und Maleinsäureester eine vollkommene Übereinstimmung mit den Zimtsäureestern erwarten dürfen. Die Beobachtungen stehen aber durchaus im Widerspruch hierzu, denn schon vor vielen Jahren hat Anschütz³⁾ bei sehr genauen Bestimmungen als Siedepunkt für Maleinsäure-dimethylester 205° und für Fumarsäure-dimethylester 192° angegeben, und später haben Anschütz und Selden⁴⁾ selber auf die Anomalie dieser Siedepunkte im Vergleich zu denen der stereoisomeren α -Brom-zimtsäureester hingewiesen. Bei den sorgfältigen Angaben Anschütz' war jeder Irrtum ausgeschlossen, und wir haben seine Beobachtungen vollkommen bestätigt gefunden. Ein Vergleich der Siedepunkte dieser Ester im Vakuum war nicht ausführbar, da der Fumarsäureester hierbei vollständig sublimierte.

¹⁾ Vergl. auch bei Störmer, Grimm und Laage, B. 50, 963 [1917], die Schmelzpunkte der α - und β -Methyl-zimtsäureester.

²⁾ B. 25, 2164 [1892]. ³⁾ B. 12, 2280 [1879]. ⁴⁾ B. 20, 1386 [1887].

Es ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß dem Maleinsäureester nicht die gewöhnlich ihm zugeschriebene Formel I, sondern die Lactonformel II zukommt und eine Stütze für diese Auffassung



finden wir in der Arbeit Otts¹⁾ über Chlor-malein- und Chlor-fumarsäurechlorid, wonach deren Siedepunkte in derselben Richtung liegen, wie die der Ester, und dem ersteren sicher die asymmetrische Lactonformel III zukommt. Entspricht der Maleinsäureester der Lactonformel, dann können die beiden Ester natürlich nicht mehr als Stereoisomere verglichen werden. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln hätte auf spektrochemischem Wege erbracht werden können. Der Maleinsäureester hat, wie Hr. v. Auwers dem einen von uns liebenswürdigerweise brieflich mitteilte, in der Tat eine viel geringere spektrochemische Exaltation²⁾, als man nach der Stereoformel erwarten sollte, und dies würde für die Lactonformel sprechen, wenn nicht merkwürdigerweise der Fumarsäureester, allerdings nicht in so ausgesprochenem Maße, die gleiche Erscheinung zeigte. Eine befriedigende Erklärung läßt sich hierfür nicht geben, ehe man nicht die optischen Konstanten analog gebauter unzweifelhafter Lactone kennt. Diese Frage muß also einstweilen offen bleiben.

Versuche.

Betreffs der Darstellung der halogenierten Zimtsäuren verweisen wir auf die früheren, eingangs zitierten Veröffentlichungen, insbesondere auf die von Stoermer und Heymann³⁾, wo mehrfach Verbesserungen der älteren Verfahren angegeben sind.

trans- α -Chlor-zimtsäure-methylester.

Die aus Benzol umkrystallisierte, bei 137—138° schmelzende α -Chlor-zimtsäure (7 g) wurde mit 4-proz. methylalkoholischer Salzsäure 4 Stdn. erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der hinterbleibende Ester mit Sodalösung geschüttelt und abgekühlt, wobei er bald erstarrte. Ausbeute 7.5 g. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet er derbe Kryställchen vom Schmp. 33—34°. Der Siedepunkt lag unter 28 mm Druck bei 167° (korr.), unter 0.5 mm Druck bei 108—109° (Bad 130°, korr.).

¹⁾ A. 392, 245 [1912].

²⁾ v. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 115 [1911].

³⁾ B. 46, 1249 [1913].

cis- α -Chlor-zimtsäure-methylester.

Die aus dem leichter löslichen Kaliumsalz gewonnene *allo*-Säure wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert und zeigte den angegebenen Schmp. 111° Um bei der Esterbildung Umlagerung zu vermeiden, wurde die Esterifizierung bei Gegenwart von Alkali oder Soda mit Dimethylsulfat vorgenommen, und zwar unter Erwärmung, bis keine unveränderte Säure mehr nachweisbar war. Der ausgeätherte Ester wurde in ätherischer Lösung mit Ammoniak von etwa unverändertem Dimethylsulfat befreit und nach dem Trocknen destilliert. Der farblose Ester wurde auch nach langem Aufbewahren nicht fest und zeigte einen angenehmen, wenn auch anscheinend weniger starken Geruch als der stabile Ester. Der Siedepunkt lag unter 28 mm Druck bei 153—154°, bei 0.6 mm Druck bei 98—99° (Bad 130°).

trans- α -Brom-zimtsäure-methylester.

Die aus heißem Wasser umkrystallisierte α -Brom-zimtsäure vom Schmp. 131° wurde ebenso wie die entsprechende Chlor-säure mittels methylalkoholischer Salzsäure esterifiziert. Das farblose Öl erstarrte erst nach mehrmonatigem Stehen, der Schmelzpunkt lag bei 23°. Der Siedepunkt lag bei 177—178° unter 23 mm Druck (korr.), bei 120—121° unter 0.6 mm Druck (korr.). Anschütz und Selden¹⁾ geben den auffallend niedrigen Sdp. 158.5—159.5° unter 14 mm Druck an. (Nicht korr.?)

cis- α -Brom-zimtsäure-methylester.

Die aus Ligroin umkrystallisierte, bei 120° schmelzende *allo*- α -Brom-zimtsäure wurde wie die entsprechende Chlorverbindung mittels Dimethylsulfats verestert. Der Ester wurde auch nach langem Stehen nicht fest, sein Siedepunkt lag unter 26 mm Druck bei 167.5—168.5° (korr.), unter 0.6 mm Druck bei 111° (korr.).

Amide der α -Chlor-zimtsäuren.

Zur Darstellung der beiden stereoisomeren Amide verfahren wir nach den Angaben von Stoermer und Bräutigam²⁾, wonach in guter Ausbeute das *trans*- α -Chlor-zimtsäureamid vom Schmp. 121°, das *cis*-Amid vom Schmp. 134° erhalten wurde.

Das Amid der *trans*-Säure siedet unter 12 mm Druck bei 216—217°, wobei es z. T. sublimiert; das *cis*-Amid zeigt unter 13 mm

¹⁾ B. 20, 1386 [1887].

²⁾ B. 44, 647 [1911]; vergl. auch B. 46, 1258 [1913].

Druck den Sdp. 210°. Im Hochvakuum unter 0.6 mm Druck lagen die beiden Siedepunkte bei 158—160° und 153—154° (korr.).

Amide der α -Brom-zimtsäuren.

Diese ebenfalls schon bekannten Amide zeigten bei der Destillation nicht die den Chlor-zimtsäureamiden entsprechenden Siedepunktunterschiede. Da das *trans*-Amid vom Schmp. 117—118° sich im Vakuum teilweise zersetzte, so dürfte der hier gefundene tiefere Siedepunkt, 212—213° unter 13 mm Druck, wohl darauf zurückzuführen sein.

Das *cis*-Amid vom Schmp. 129° zeigte unter 13 mm Druck den Sdp. 215—216°.

α -Jod-zimtsäuren und ihre Ester.

Ehe die unten angegebene Methode zur Gewinnung der α -Jod-zimtsäuren bekannt geworden war, versuchten wir diese Substanz in Anlehnung an das Verfahren von Claisen und Crismer¹⁾ aus Benzal-malonsäure und Jod zu gewinnen, doch haben diese Versuche weder mit sauren noch neutralen Salzen zum Ziele geführt. Auf Kalium- oder Natriumsalze wirkt Jod in wäßriger Lösung nicht ein, beim Silbersalz tritt zwar zunächst Entfärbung von Jod-Jodkalium-Lösung ein, doch hört die Umsetzung sehr bald auf, und aus dem Reaktionsprodukt war nur Benzal-malonsäure zurückzugewinnen.

Dagegen ließ sich durch Einwirkung von Jod auf eine alkalische Lösung des Phenyl-brenztraubensäure-Semicarbazons die gesuchte α -Jod-zimtsäure in ihren beiden stereoisomeren Formen gewinnen²⁾, wenn auch in mangelhafter Ausbeute.

Die Phenyl-brenztraubensäure, dargestellt nach Erlenmeyer jun. und Arbenz³⁾, wurde aus Benzol umkrystallisiert (Schmp. 155—156°) und alsbald durch Kochen mit saurem Semicarbazid in essigsaurer Lösung in das beständigere Semicarbazon verwandelt. Arbeitet man nach dem zuerst angegebenen Verfahren von Bougault, nämlich unter Anwendung von Jod, Natronlauge und Soda, so erhielten wir aus 17.5 g des Semicarbazons höchstens 2.5 g der Isomeren, und die Ausbeute blieb weit hinter den ziemlich unklaren Angaben des Autors zurück. In der Hauptsache entsteht das von Bougault ebenfalls isolierte 1-[Phenyl-acetyl]-semicarbazid, $C_6H_5.CH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$, neben der von ihm nicht beobachteten Phenyl-essigsäure.

¹⁾ A. 218, 140 [1883].

²⁾ Bougault, Bl. [4] 21, 246 [1917] (C. 1918, I 826); C. r. 163, 237, 363 [1917] (C. 1917. I 197).

³⁾ A. 333, 246 ff. [1904].

Wir sind dann bei folgendem Verfahren stehen geblieben: Man löst 17 g des Semicarbazons in überschüssiger 20 proz. Natronlauge und versetzt die Lösung mit etwa 80—100 g Jod in Jodkalium-Lösung auf einmal, läßt, nachdem die Stickstoff-Entwicklung vorüber, noch $\frac{1}{2}$ Stde. stehen und säuert dann mit schwefliger Säure an.

Das Gemisch der Jod-zimtsäuren fällt aus und wird nach einiger Zeit fest. Die Trennung der Isomeren gelingt gut, wenn man das durch Lösen der Säuren in Kalium-carbonat hergestellte Kaliumsalz mit Essigsäure ansäuert, wodurch die stabile Säure ausfällt, während man die labile Form durch Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure gewinnt. Ausbeute zusammen etwa 8 g.

Die stabile Säure läßt sich gut aus Benzol umkrystallisieren, ohne daß sie sich dabei oxydiert. Sie bildet weiße Blättchen vom Schmp. 162—163° (Bougault: 160—162°) und ist identisch mit der von Ortoleva¹⁾ als β -Jod-zimtsäure bezeichneten Säure, die dieser durch Einwirkung von Jod auf eine Pyridinlösung von Zimtsäure erhielt. Die Darstellung nach diesem Verfahren ist wegen der sehr schlechten Ausbeute nicht ratsam.

Die labile Säure läßt sich aus Gasolin umkrystallisieren, wenn man sie durch einen Kohlendioxydstrom vor Oxydation schützt. Sie bildet derbe, gelbe Krystalle vom Schmp. 110—111° (Bougault: 108—110°).

Die Veresterung wurde bei beiden Säuren mit Hilfe der Silbersalze und jodfreiem Jodmethyl herbeigeführt. Die Silbersalze fallen auf Silbernitrat-Zusatz zum Ammoniumsalz fast quantitativ aus, färben sich aber beim Trocknen dunkel und lassen sich dann durch Erhitzen mit Jodmethyl am Rückflußkühler unter Durchleiten von Kohlendioxyd in die Ester überführen. Die Ausbeute an Ester betrug in beiden Fällen etwa 50—60% der Theorie.

Der Ester der *trans*-Säure vom Schmp. 162—163° siedet unter etwa 0.35 mm Druck bei 132—133° (korr.), der der *cis*-Säure vom Schmp. 110—111° unter 0.4 mm Druck bei 114—115° (korr.) (Bad 150—160°). Der Geruch ist ähnlich, aber schwächer als der der anderen α halogenierten Ester.

trans- β -Chlor-zimtsäure-methylester.

Die Veresterung der bei 142° schmelzenden *trans*- β -Chlor-zimtsäure erfolgte durch methylalkoholische Salzsäure. Der anfangs flüssige Ester erstarrte nach einiger Zeit und schmolz dann bei 29°.

¹⁾ G 29, I 503 [1899].

cis- β -Chlor-zimtsäure-methylester.

Dieser Ester der bei 132° schmelzenden *cis*- β -Chlor-zimtsäure wurde nicht mittels Dimethylsulfats hergestellt, da sich zeigte, daß auch schon in verdünnt-alkalischer Lösung leicht Halogenwasserstoff abgespalten wurde. Es wurde daher die Säure in Ammoniak gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat das Silbersalz ausgefällt, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure mit sorgfältig von Jod befreitem Jodmethyl unter Zusatz von etwas Silberpulver unter Ausschaltung des Lichtes mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde. Auf Zusatz von etwas Methylalkohol besetzten sich die Ausbeuten an Ester erheblich. Der Ester bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die erst nach mehrmonatigem Stehen zu Krystallen erstarrte. Schmp. 34°.

Der Siedepunkt lag unter 0.5 mm Druck bei 96–97° (korr., Bad 130–140°).

trans- β -Brom-zimtsäure-methylester.

Da bei der Gewinnung der β -Brom-zimtsäuren durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenyl-propionsäure die niedriger schmelzende *trans*-Säure (Schmp. 135°) nur in geringer Menge entsteht, so wurde sie zum Teil aus der *cis*-Form durch Umlagerung mittels Broms im Sonnenlicht hergestellt, ein Vorgang, der jedoch nicht vollständig ist, da auch die *trans*-Säure hierbei teilweise in die *cis*-Form übergeht¹⁾. Da es möglich ist, daß ein solcher Übergang auch durch Säuren vor sich geht, so wurde von einer Veresterung mittels Salzsäure und Methylalkohols abgesehen und die Darstellung des Esters über das Silbersalz vorgenommen, genau wie bei der *cis*- β -Chlor-zimtsäure. Der Methylester der *trans*- β -Brom-zimtsäure ist flüssig und ist auch später nicht erstarrt. Der Siedepunkt lag unter 0.6 mm Druck bei 122° (korr., Bad 140–145°).

cis- β -Brom-zimtsäure-methylester.

Die aus Benzol umkrystallisierte *cis*- β -Bromsäure vom Schmp. 159–160° wurde ebenfalls über das Silbersalz, das leichter löslich ist als das der *trans*-Form, in den Ester übergeführt. Der Ester wurde nach Vertreibung des als Lösungsmittel benutzten Methylalkohols schnell fest und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (weiße Nadeln) bei 56°. Der Siedepunkt wurde unter 0.6 mm Druck bei 110–111° gefunden (korr., Bad 140°).

trans- α,β -Dichlor-zimtsäure-methylester.

Die von Stoermer und Heymann¹⁾ aufgefundene *trans*- α,β -Dichlor-zimtsäure vom Schmp. 101° wurde über das Silbersalz in den

¹⁾ Stoermer u. Heymann, B. 46, 1261 [1913].

Methylester übergeführt. Die Esterbildung geht nur langsam und unvollständig vor sich, und der Methylester bleibt flüssig; er siedet unter 0.6 mm Druck bei 121° (korr., Bad 140°).

cis- α,β -Dichlor-zimtsäure-methylester.

Die bei 121° schmelzende *cis*-Dichlorsäure läßt sich mit Hilfe des Silbersalzes viel rascher in den Methylester überführen als die *trans*-Form. Der Ester bildet ein nicht erstarrendes, farbloses Öl von nicht sehr starkem Geruch, dessen Siedepunkt unter etwa 0.6 mm Druck konstant bei 113° lag (korr., Bad 140—150°).

trans- α,β -Dibrom-zimtsäure-methylester.

Die durch Addition von Brom an Phenyl-propionsäure entstehenden Dibrom-zimtsäuren wurden über das Natriumsalz getrennt¹⁾ und die bei 136° schmelzende *trans*-Säure durch einstündiges Kochen des Silbersalzes mit Jodmethyl in den Methylester übergeführt²⁾. Dieser ist fest und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in derben, gut ausgebildeten, anscheinend hexagonalen Säulen, die fast völlig geruchlos sind und bei 64—65° schmelzen. Destilliert man ihn in eine reine Vorlage, so bleibt er längere Zeit flüssig, erstarrt aber beim Impfen sofort unter starker Wärmeentwicklung. Er scheint demnach dimorph zu sein. Der Siedepunkt liegt unter 0.5 mm Druck bei 138° (korr., Bad 160°).

cis-Dibrom-zimtsäure-methylester.

Die aus Ligroin umkrystallisierte gelbe *cis*-Säure liefert, in Form ihres Silbersalzes mit Jodmethyl behandelt, den Ester — wie die *cis*-Dichlorsäure — ebenfalls schneller als die *trans*-Form. Der Ester ist, wie die Säure, gelblich gefärbt und von schwachem Geruch; er bleibt ölig und sein Siedepunkt lag unter 0.5 mm Druck bei 124° (korr., Bad 160°).

Fumar- und Maleinsäure-dimethylester.

Den Angaben Anschütz³⁾ über diese Ester ist nichts hinzuzufügen, höchstens, daß der Fumarsäure-ester auch in Sodalösung durch Dimethylsulfat leicht hergestellt werden kann und hierbei alsbald völlig rein vom Schmp. 102° auskrystallisiert. Der Maleinester konnte auf die gleiche Weise nicht erhalten werden, da hierbei äußerst leicht Fumarsäure-ester entsteht. Er mußte daher, wie früher, über das Silbersalz dargestellt werden. Die Siedepunkte sind die von Anschütz angegebenen.

¹⁾ Stoermer u. Heymann, B. 46, 1264 [1913]

²⁾ Durch Dimethylsulfat läßt sich das Jodmethyl hierbei nicht ersetzen

β -Äthoxy-zimtsäure.

Nach einem von Claisen liebenswürdigerweise brieflich angegebenen Verfahren wurde β -Äthoxy-zimtsäure-äthylester dargestellt, der unter 20 mm Druck bei 175—176° siedete. Bei der Verseifung durch alkoholisches Kali und Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol entstand reine β -Äthoxy-zimtsäure vom Schmp. 163—164°. Hierbei wurde einmal eine in Methylalkohol leichter lösliche Säure gefunden, die vielleicht die *allo*-Form darstellt. Sie schmolz, aus Benzin umkrystallisiert, bei 78°, gab mit Eisenchlorid keine Färbung mehr und lieferte, wie die hochschmelzende Säure, mit Permanganat den Geruch nach Benzoesäure-äthylester. Ihre Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff betrug bei 20° etwa das 18-fache der Säure vom Schmp. 163—164°. Die Verbindung wurde leider nur in sehr geringer Menge, bei späteren Versuchen nicht wieder erhalten. Bei der Analyse gab sie leider keine genau stimmenden Zahlen, so daß wir nicht sagen können, ob wirklich die *allo* Form vorlag.

Wir versuchten, die Säure vom Schmp. 163—164° in Benzollösung durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in eine labile Form umzulagern; doch trat dabei sehr starke Zersetzung ein, offenbar unter Bildung von Äthoxy-styrol, und ohne daß eine andere als die schon bekannte Säure isoliert werden konnte.

Der Ester der Säure, in Benzol gelöst, verharzte an der Quarzlampe ebenfalls stark. Er wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt und dabei in zwei Fraktionen zerlegt, deren niedriger siedende nach der Verseifung hauptsächlich die Säure vom Schmp. 163° zurücklieferte neben Spuren einer Säure vom Schmp. 70—80°, die für eine weitere Reinigung leider nicht ausreichte.

Das Natriumsalz der β -Äthoxy-zimtsäure, in wäßriger Lösung belichtet, verharzte vollständig.

Ganz ähnlich lagen die Verhältnisse bei der β -Phenoxy-zimtsäure, die nach Ruhemann und Beddow¹⁾ dargestellt wurde und den Schmp. 144° zeigte. Bei der Belichtung der freien Säure bezw. des Natriumsalzes wurde hauptsächlich Phenoxy-styrol beobachtet neben unveränderter Säure; bei Belichtung des Esters und nachfolgender Verseifung konnte eine kleine Menge einer etwa bei 120° schmelzenden Säure nachgewiesen werden, die zu einer weiteren Untersuchung indessen nicht ausreichte.

Rostock, 15. April 1920.

¹⁾ Soc. 77, 984 [1900].