

verändert wird. Das Ergebnis der Reacetylierung spricht ebenfalls dafür, denn es gelang nicht, durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat den acetylierten Zucker zurückzugewinnen. 0.5 g des amorphen Produktes wurden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.5 g Natriumacetat 90 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, dann im Vakuum eingeeengt und die stark konz. Lösung mit Eiswasser versetzt, wobei sich ein braunes Öl abschied, das mit Äther extrahiert wurde. Aus der Äther-Lösung wurde ein ebenfalls braunes Öl erhalten, das zwar in viel kochendem Wasser löslich war, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Behandlung von Aceto-bromgalaktose mit Diäthylamin.

20.5 g Aceto-bromgalaktose werden mit 6 g Diäthylamin und 5 ccm Benzol in einer gut verschlossenen Stöpselflasche auf 60° erwärmt, wobei nach kurzer Zeit Lösung eintritt. Bald darauf setzt die Krystallisation von Diäthylamin-Bromhydrat ein; nachdem man 36 Stdn. das Gemenge sich selbst überlassen hat, wird es nach derselben Vorschrift, wie sie für die Darstellung des Acetyl-zuckers aus Aceto-bromglucose gegeben wurde, aufgearbeitet. Man gewinnt dabei eine sehr gut krystallisierende, halogen- und stickstoff-freie Substanz vom Schmp. 110°.

Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurden folgende Analysenwerte gefunden:

2.396 mg Sbst.: 4.490 mg CO₂, 1.152 mg H₂O. — 2.554 mg Sbst.: 4.742 mg CO₂, 1.301 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₉ (330.21). Ber. C 50.89, H 5.49. Gef. C 51.11, 50.64, H 5.50, 5.70.

Die Drehung wurde in absol. Alkohol bestimmt: 0.2556 g Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol, im 2-dcm-Rohr bei 21° und Natriumlicht: $\alpha = +0.12^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{21} = +4.69^\circ$.

Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich, unlöslich in Ligroin, und läßt sich aus heißem Wasser gut umkrystallisieren. Auch beim Eindunsten einer alkohol. Lösung scheidet sich die Substanz in langen, dünnen Nadeln ab. In Chloroform-Lösung wird sofort Brom entfärbt. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert und fuchsin-schweflige Säure im Laufe einer Stunde rosa angefärbt.

Vorliegende Arbeit mußte aus äußeren Gründen vorläufig unterbrochen werden. Hrn. Prof. Dr. W. Schneider, der uns stets mit seiner reichen Erfahrung zur Seite stand und uns jederzeit gern beraten hat, danken wir herzlich.

235. Richard Anschütz: Über die Zersetzung von Fumarsäure- und Zimtsäure-arylestern durch Hitze zu *symm.* Diaryl-äthylenen.

(Eingegangen am 29. April 1927.)

Siegfried Skraup und Erich Beng¹⁾ haben kürzlich in einer Abhandlung über die Zersetzung der Arylester ungesättigter Säuren an eine alte Abhandlung²⁾ von mir erinnert, in der die Umwandlung des Zimtsäure-phenylesters bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck in Stilben und Kohlendioxyd beschrieben ist. Ich weise darauf hin, daß meine Versuche damals von dem Fumarsäure-phenylester ausgingen, der sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Stilben und

¹⁾ B. 60, 942 [1927].

²⁾ B. 18, 1945 [1885].

Kohlendioxyd umwandelt. Es gelang mir und Quirin Wirtz³⁾ zu zeigen, daß bei dieser Zersetzung des Fumarsäure-phenylesters durch Hitze als Zwischenprodukt Zimtsäure-phenylester auftritt, wenn es uns auch nicht gelang, die Reaktion völlig bei dem Zimtsäure-phenylester einzuhalten. Auf diesem Wege sind wir zum Studium der Zersetzung des Zimtsäure-phenylesters gekommen.

Natürlich regten diese Versuche zur Prüfung des Einflusses an, den substituierende Gruppen in den Phenylresten der Fumarsäure- und Zimtsäure-phenylester auf den Verlauf der Zersetzung durch Hitze ausüben; an diesen Versuchen beteiligte sich außer Wirtz auch Charles Selden. Aus dem Fumarsäure-*p*-kresylester erhielten wir *p,p'*-Dimethylstilben, aus dem Zimtsäure-*p*-kresylester das *p*-Monomethylstilben, aus Zimtsäure- β -naphthylester das *symm.* Phenyl- β -naphthyl-äthylen. Auch der unter vermindertem Druck unzersetzt siedende Zimtsäure-thymylester spaltete beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Kohlendioxyd ab, allein die dabei entstehenden Substanzen wurden nicht genauer untersucht. Aus Bernsteinsäure-phenylester erhielten wir beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck nur wenig Dibenzyl. Die analytischen Daten sind in den Inaug.-Dissertationen von Quirin Wirtz⁴⁾ und Charles Selden⁵⁾ enthalten, die auch noch einige andere arylierte Ester der Zimtsäure und der Fumarsäure auf ihr Verhalten in der Hitze prüften. Im Jahre 1919 beschäftigte sich auf meine Veranlassung noch einmal Hans Böringer⁶⁾ mit diesem Thema.

Nur bei dem Fumarsäure-phenylester ließ sich als Zwischenprodukt der Zersetzung der Zimtsäure-phenylester festhalten. Substituenten irgendwelcher Art in den Phenylgruppen schädigten stets die Ausbeute an Kohlenwasserstoff und führten häufig nur zu unerquicklichen, harzigen Produkten, aus denen sich das gesuchte Diaryl-äthylen nicht herausarbeiten ließ.

Ich stelle im Nachfolgenden die Haupteigenschaften der meines Wissens noch nicht beschriebenen Fumarsäure- und Zimtsäure-phenylester zusammen, die sämtlich aus den Chloriden der beiden Säuren und den betreffenden Phenolen dargestellt und analysiert worden sind:

A. Fumarsäure-arylester.

o-Kresylester: Aus Eisessig umkrystallisiert, kleine, farblose, bei 88–89° schmelzende Tafeln (Wirtz), aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, bei 85° schmelzende Nadeln; Sdp.₁₂ 225° (Böringer). — *m*-Kresylester: Aus Eisessig umkrystallisiert, farblose, bei 88° schmelzende, kleine Tafeln (Wirtz), aus Alkohol farblose, bei 83° schmelzende Nadeln; Sdp.₁₂ 237° (Böringer). — *p*-Chlorphenyl-ester: Aus Aceton umkrystallisiert, weiße, bei 178° schmelzende Nadeln; beim Erhitzen gab er *p,p'*-Dichlorstilben⁷⁾; Schmp. 170° (Böringer). — Der *p*-Bromphenyl-ester

³⁾ B. 18, 1947 [1885].

⁴⁾ Beiträge zur Kenntnis der Fumar- und Maleinsäure, Inaug.-Dissertat. von Quirin Wirtz, Bonn 1887.

⁵⁾ Über einige Derivate der Zimtsäure und der beiden Glaserschen Monobromzimtsäuren, Inaug.-Dissertat. von Charles Selden, Erlangen 1888.

⁶⁾ Über die Zersetzung substituierter aromatischer Zimtsäure- und Fumarsäure-ester durch Hitze, Inaug.-Dissertat. von Hans Böringer, Bonn 1919.

⁷⁾ Kade, Journ. prakt. Chem. [2] 19, 466 [1879].

krystallisiert aus Chloroform in lichtbrechenden, bei 174° schmelzenden Nadeln; beim Erhitzen auf $240-245^{\circ}$ gab er *p,p'*-Dibrom-stilben⁸⁾; Schmp. $210-211^{\circ}$ (Böringer). — *p*-Nitrophenyl-ester: Seidenglänzende, bei $219-221^{\circ}$ unt. Zers. schmelzende Nadeln aus Alkohol (Böringer). — Fumar-anilidsäure-phenylester, $C_6H_5.NH.CO.CH:CH.CO_2C_6H_5$: Aus Alkohol umkrystallisiert, weiße, rhombische, bei 214° schmelzende Blättchen (Böringer).

B. Zimtsäure-arylester.

Der *p*-Chlorphenyl-ester schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 105° und geht beim Erhitzen in *p*-Chlor-stilben⁹⁾, Schmp. 127° (Dibromid: Schmp. 190°), über (Böringer). Diesen Ester stellten neuerdings auch Skraup und Beng dar und verglichen sein Verhalten in der Hitze mit dem des von ihnen ebenfalls bereiteten *p*-Chlor-zimtsäure-phenylesters. — *p*-Bromphenyl-ester: Breite, weiße, bei 116° schmelzende Nadeln aus Alkohol; geht beim Erhitzen in *p*-Brom-stilben, Schmp. 135° (Dibromid: Schmp. 199°), über (Böringer). — Der *o*-Nitrophenyl-ester krystallisiert aus Alkohol in kleinen, hellfarbigen, bei 84.5° schmelzenden Nadelchen (Selden), der *p*-Nitrophenyl-ester in weißen, bei 146° schmelzenden Nadeln (Böringer).

Der *p*-Nitro-zimtsäure-phenylester bildet aus *p*-Nitro-zimtsäure-chlorid (Schmp. $124-125^{\circ}$, Sdp. $205-210^{\circ}$) und Phenol dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende, weiße, bei 152° schmelzende Nadeln. Beide isomere Ester gaben beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck nur unerquickliche Zersetzungsprodukte (Böringer).

Zimtsäure - [*p*-acetyl-amino-phenyl]-ester, $C_6H_5.CH:CH.CO.O.(1)C_6H_4(4).NH.CO.CH_3$, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, zuerst farblose Nadeln, dann glänzende Blättchen, die bei 220° schmelzen. Die Ausbeute beträgt beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Zimtsäure-chlorid und *p*-Acetamino-phenol für sich nur etwa 50% der berechneten Menge; läßt man dagegen die beiden Generatoren in 180° warmem Naphthalin aufeinander wirken, so verläuft die Reaktion quantitativ. Nach ihrer Beendigung beseitigt man die Hauptmenge des Naphthalins durch Destillation unter vermindertem Druck, den Rest durch Auswaschen mit Xylol (Böringer).

Bei mehreren dieser Zersetzungs-Reaktionen sind die dabei auftretenden Gase genau untersucht worden. Stets fand sich neben Kohlendioxyd mehr oder weniger Kohlenoxyd, oft auch in kleiner Menge das zur Herstellung der Ester angewendete Phenol.

Darmstadt, den 27. April 1927.

⁸⁾ W. Wislicenus, B. **41**, 4130 [1908].

⁹⁾ von Walther und Raetze, Journ. prakt. Chem. [2] **65**, 283 [1902].