

4.240 mg Sbst.: 11.143 mg CO<sub>2</sub>, 2.398 mg H<sub>2</sub>O. — 7.281 mg Sbst.: 19.174 mg CO<sub>2</sub>, 3.895 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl (300.7). Ber. C 71.86, H 5.70. Gef. C 71.69, 71.84, H 6.33, 5.99.

Aluminium-amalgam entzieht der Säure das Chlor, und es entsteht  $\alpha$ -Benzy1- $\beta$ -benzal-propionsäure, welche nach einmaligem Umkrystallisieren bei 124–125° schmilzt und mit der synthetischen Säure keine Depression gibt.

Rostock, September 1928.

### 359. R. Stoermer und Fr. Wodarg:

#### Zur Frage der flüssigen Krystalle bei stereoisomeren Zimtsäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1928.)

Gelegentlich der Untersuchungen über die Umlagerungen der stabilen Zimtsäuren in ihre labilen Isomeren durch ultraviolettes Licht war an der *p*-Methoxy-zimtsäure die Beobachtung gemacht worden<sup>1)</sup>, daß ihre *allo*-Form die Erscheinung der flüssigen Krystalle nicht zeigt, während diese nach der Rückumlagerung in die *trans*-Form sofort wieder auftritt. Dies Verhalten war also an eine ganz bestimmte stereochemische Konfiguration gebunden, und es war daher, mangels weiterer ähnlicher Beobachtungen auf diesem Gebiete, nicht ohne Interesse, neues Material zu sammeln, um die Anschauungen Vorländers<sup>2)</sup> über die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe krystallinischer Flüssigkeiten zu prüfen. Nach den ausgedehnten Untersuchungen dieses Forschers besteht die für die krystallinisch-flüssige Form günstigste Gestalt in einer möglichst langgestreckten, geraden Linie, wobei bei einer Substitution am Benzolkern die *para*-Stellung ausschlaggebend ist<sup>3)</sup>, da *meta*- oder *ortho*-Substitutionen eine winkelförmige Gestalt hervorrufen. Letztere ist aber auch den *allo*-Formen der ungesättigten Säuren eigen, und in vollständiger Übereinstimmung mit der Theorie wurde nun an einer Reihe von *p*-Alkoxy-zimtsäuren gefunden, daß diestabilen, geradlinig gestreckten Formen enantiotrop krystallinisch-flüssige Phasen bilden, die bei den winkelförmig gestalteten labilen Formen nirgends mehr auftreten. Es wurde dabei hauptsächlich eine Kettenverlängerung der Alkyle angestrebt, um das Existenzgebiet der krystallinisch-flüssigen Phase zu vergrößern. Die folgende Tabelle zeigt, daß dies auch der Fall ist, daß aber die *p*-Äthoxy-zimtsäure, die den höchsten Schmelzpunkt hat, das kleinste Existenzgebiet jener Phase besitzt.

Tabelle I.

	Schmelz- und Klärungspunkte	Existenzgebiet der kryst.-flüss. Phase
<i>p</i> -Methoxy-zimtsäure . . . . .	170°, 185°	15°
<i>p</i> -Äthoxy-zimtsäure . . . . .	190°, 196°	6°
<i>p</i> - <i>n</i> -Propyloxy-zimtsäure . . . .	166°, 182°	16°
<i>p</i> - <i>n</i> -Butyloxy-zimtsäure . . . . .	154°, 185.5°	31.5°

<sup>1)</sup> R. Stoermer, B. 44, 639 [1911].

<sup>2)</sup> Chem. Krystallographie d. Flüssigkeiten, Leipzig 1924.

<sup>3)</sup> Vorländer, Krystall.-flüssig. Substanzen, F. Enke, 1908, S. 44.

Wir erwarteten, daß bei noch weitergehender Verlängerung der Alkylkette die Differenz zwischen den beiden charakteristischen Punkten noch größer werden würde, doch zeigte die hierfür hergestellte stabile *p*-Cetyloxy-zimtsäure die Erscheinung der flüssigen Krystalle überhaupt nicht mehr. In diesem Falle ist die unverzweigte Kette infolge ihrer enormen Länge scheinbar zu beweglich und „wackelig“ geworden, um den erforderlichen Einfluß auszuüben, oder sie bedingt durch ihre sehr große Länge ein Schmelzen unter Zersetzung<sup>4)</sup>. Merkwürdig ist auch, daß die Einführung des Benzylradikals an Stelle der aliphatischen unverzweigten Alkylkette das Auftreten flüssiger Krystalle verhinderte; die erst auf einem Umweg erhältliche *p*-Benzyloxy-zimtsäure schließt sich also den Alkyloxy-zimtsäuren nicht an.

Dagegen war auf Grund schon bekannter Tatsachen zu erwarten, daß eine geringfügige Verzweigung der aliphatischen Kette die liquokrystalline Phase verhindern würde; die *p*-Isobutyloxy-zimtsäure zeigt diese Erscheinung daher auch nicht mehr.

Wenig verständlich erscheint, daß die Ester krystallinisch-flüssig auftretender ungesättigter Säuren diese Eigenschaft verlieren, aber in Übereinstimmung mit schon bekannten Tatsachen — die Ester der *p*-Methoxy- und *p*-Phenyl-zimtsäure z. B. haben diese Eigenschaft der freien Säuren verloren<sup>5)</sup> — zeigten auch die Ester der von uns hergestellten Säuren keine krystallinisch-flüssige Phase mehr. Von Derivaten der *p*-Alkoxy-zimtsäuren wurden von uns auch die Amide, Anisidide und *p*-Toluide der *trans*-Formen, sowie auch einige der *cis*-Formen gewonnen. Kein einziges zeigte beim Schmelzen oder Erkalten mehr die gesuchte Erscheinung.

Enantiotrop krystallinisch-flüssige Derivate wurden jedoch sofort in allen Fällen erhalten, als nach dem Vorgange Vorländers<sup>6)</sup> die genannten *p*-Alkoxy-zimtsäuren mit *p*-Anisolazo-phenol verestert wurden. Es zeigte sich, daß das Existenzgebiet der krystallinisch-flüssigen Phase bei diesen Verbindungen im Vergleich zu den zugrunde liegenden freien Säuren sehr stark vergrößert wird. Auffallenderweise ergaben auch die labilen Säuren, mit Anisolazo-phenol verestert, krystallinisch-flüssige Ester, deren Schmelzpunkte in allen Fällen normal tiefer liegen, als die der stabilen Formen<sup>7)</sup>.

Tabelle II.

Anisolazo-phenol-ester der Zimtsäuren	Schmelz- punkte	Existenzgebiet der kryst.-flüss. Phase
<i>p</i> -Methoxy-zimtsäure .....	162°	ca. 320° etwa 158°
<i>allo</i> -Methoxy-zimtsäure .....	157°	ca. 301° etwa 144°
<i>p</i> -Äthoxy-zimtsäure .....	178°	ca. 317° etwa 140°
<i>allo</i> -Äthoxy-zimtsäure .....	172°	etwa 300° etwa 128°
		(Zers.)
<i>p</i> -Butyloxy-zimtsäure .....	177°	etwa 321° etwa 145°
<i>allo</i> -Butyloxy-zimtsäure .....	138°	etwa 300° etwa 162°
		(Zers.)

4) Vorländer, Chem. Krystallographie, S. 13.

5) Vorländer, Kryst.-flüssig. Substanzen, S. 52. — Bertleff, Dissertat., Halle 1908, S. 42.

6) Vorländer, Chem. Krystallographie d. Flüssigkeiten, S. 11. — Ztschr. physikal. Chem. 126, 449 [1927].

7) Hr. Vorländer hatte die Liebenswürdigkeit, alle Schmelzpunkte mit seinen feineren Apparaten nachzuprüfen; diese sind in der obigen Tabelle angegeben, während die von uns gefundenen meist etwas niedriger lagen.

Diese Anisolazo-phenol-ester wurden in der Weise gewonnen, daß man das Chlorid der Alkoxy-zimtsäure bei Gegenwart von Pyridin mit dem Azophenol umsetzte. Wegen der z. T. nur geringen Differenz der ersten Schmelzpunkte bei *cis*- und *trans*-Formen wurde in jedem Falle festgestellt, daß die Gewinnung des *allo*-Säurechlorids ohne Umlagerung vor sich gegangen war. Frühere Untersuchungen hatten schon ergeben<sup>8)</sup>, daß dies stets der Fall ist, wenn das Säurechlorid in absol. Äther mit Phosphorpentachlorid hergestellt wird. In jedem Falle wurde also ein Teil des Säurechlorids in das *allo*-Amid übergeführt, das durch Spuren von Brom im Sonnenlicht in das stabile Amid übergeht oder durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht aus diesem entsteht.

Was die Gewinnung der Alkoxy-zimtsäuren anlangt, so wurden diese aus den entsprechenden Alkoxy-benzaldehyden nach der Perkin'schen Synthese hergestellt, doch gelang es nicht, aus dem Benzyloxy-benzaldehyd hiernach eine reine Säure zu gewinnen, und völlig versagte die Synthese beim Cetyloxy-benzaldehyd<sup>9)</sup>. In diesen beiden Fällen gelangte man zu den gewünschten Zimtsäuren in befriedigender Ausbeute nur durch Behandeln von *p*-Oxy-zimtsäure-methylester mit der berechneten Menge Kali und Benzylbromid bzw. Cetyljodid. Die *allo*-Formen entstanden in bekannter Weise durch etwa 70-stdg. Belichten der wäßrigen Natriumsalz-Lösungen an der Heraeus'schen Quarzquecksilberlampe in Ausbeuten von 30–33%. Die Trennung der Stereoisomeren läßt sich zwar durch fraktionierte Krystallisation herbeiführen, gelingt aber weit besser und fast quantitativ auf Grund der verschiedenen Stärke der beiden Säure-Formen. Man fällt aus den belichteten Salzlösungen zuerst durch Essigsäure die stabile Säure, sodann durch Salzsäure die labile Form.

Die Mittel zur Durchführung der Arbeit verdanken wir einem früheren Schüler des Chem. Instituts Rostock, Hrn. Dr. Quintus Bosz in Soerabaja.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Derivate der *p*-Methoxy-zimtsäure.

Von noch unbekanntem Derivaten der *p*-Methoxy-zimtsäure, die ebenfalls flüssige Krystalle zeigen könnten, wurden zunächst *p*-Anisidid und *p*-Toluidid durch Einwirkung der mit Hilfe von Thionylchlorid gewonnenen *p*-Methoxy-zimtsäurechlorids auf überschüssiges *p*-Anisidin und *p*-Toluidin dargestellt. Ersteres schmilzt bei 184°, letzteres bei 161°; beide zeigen nicht die gewünschte Erscheinung. Wohl aber ist dies der Fall bei dem *p*-Anisolazo-phenylester der Säure. 0.4 g der Säure werden durch Thionylchlorid in das Säurechlorid verwandelt und dann bei Gegenwart von 1 g Pyridin mit 0.6 g *p*-Anisolazo-phenol<sup>10)</sup> zur Umsetzung gebracht. Das gelbe Reaktionsprodukt, durch Waschen mit verd. Natronlauge und Wasser gereinigt, wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bildet gelbe Nadeln. Der Ester ist krystallinisch-flüssig und zeigt die Schmelzpunkte 162° und ca. 320°.

0.1211 g Sbst.: 7.5 ccm N (16°, 770 mm).

$C_{23}H_{20}O_4N_2$ . Ber. N 7.2. Gef. N 7.3.

<sup>8)</sup> Stoermer, B. 44, 657 [1911].

<sup>9)</sup> Den zu den Synthesen notwendigen *p*-Oxy-benzaldehyd hat uns die Firma Schimmel & Co. in sehr dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

<sup>10)</sup> Krause, B. 32, 124 [1899].

Der *p*-Anisolazo-phenylester der *allo-p*-Methoxy-zimtsäure<sup>11)</sup> wurde in folgender Weise bereitet, und zwar mit Hilfe einer Methode, die auch früher schon die Darstellung von *allo*-Säurechloriden zuverlässig ermöglicht hatte<sup>12)</sup>. 0.6 g *allo-p*-Methoxy-zimtsäure<sup>11)</sup> wurde mit etwas Wasser und der berechneten Menge Soda zur Trockne verdampft, darauf wurde das trockne Salz mit etwas überschüssigem Thionylchlorid 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und der Überschuß im Vakuum verdunstet. Zum Beweise, daß keine Umlagerung stattgefunden hatte, wurde eine kleine Menge mit konz. Ammoniak in das Amid verwandelt, das den angegebenen Schmp. 129° zeigte. Mit 0.9 g *p*-Anisolazo-phenol lieferte das Säurechlorid bei Gegenwart von 1.5 g Pyridin den dunkelgelben, aus Eisessig umzukrystallisierenden Azophenol-ester, der flüssige Krystalle bildet und die Schmelzpunkte 157.5° und 301° zeigt.

## 2. *p*-Äthoxy-zimtsäure und ihre Derivate.

Der zur Darstellung der Säure notwendige *p*-Äthoxy-benzaldehyd wurde nach Kostanecki und Schneider<sup>13)</sup> bereitet. Sdp. 255—256°. Sein Semicarbazon schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 202° unt. Zers. Flüssige Krystalle konnten nicht beobachtet werden.

13 g des Aldehyds, mit 10 g Acetanhydrid und 7 g Natriumacetat 10 Stdn. im Ölbade auf 170—180° erhitzt, lieferten ein dunkelbraunes Öl, das, in Wasser gegossen, zu einer festen Masse erstarrte. Nach Abtreiben des überschüssigen Aldehyds mit Wasserdampf fiel aus der wäßrigen Lösung die *p*-Äthoxy-zimtsäure in gelblichen Nadeln aus, die nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol farblos wurden. Ausbeute 6 g. Die Säure ist enantiotrop krystallinisch-flüssig. Schmp. 190° und 196°.

0.1210 g Sbst.: 0.305 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.7, H 6.2. Gef. C 68.7, H 6.4.

Der mit Hilfe von Soda und Dimethylsulfat bereitete Methylester vom Schmp. 68—69° und der in üblicher Weise dargestellte Äthylester vom Schmp. 36° zeigen die Erscheinung der flüss. Krystalle nicht. Ebenso wenig ist dies der Fall bei dem aus dem Säurechlorid und konz. Ammoniak hergestellten *p*-Äthoxy-zimtsäure-amid vom Schmp. 195° (aus Alkohol), sowie dem *p*-Anisidid und *p*-Toluidid. Letztere beiden Verbindungen schmelzen, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 179° und 164° und werden aus dem Säurechlorid mit etwas überschüssigem Anisidin bzw. Toluidin in Benzol hergestellt.

0.1340 g Sbst. (Toluidid): 5.75 ccm N (18°, 756 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.0. Gef. N 4.9.

Der *p*-Äthoxy-zimtsäure-[*p*-anisolazo-phenyl]-ester, aus 0.3 g Säure (bzw. Chlorid) mit 0.5 g Anisolazo-phenol und 1 g Pyridin, wie die Methoxy-Verbindung gewonnen, krystallisiert aus Eisessig in gelben, spitzen Nadeln, die enantiotrop flüssig-krystallin sind. Schmelzpunkte 178° und etwa 317°.

<sup>11)</sup> Stoermer, B. 44, 656 [1911].

<sup>12)</sup> Stoermer und Stockmann, B. 47, 1788 [1914].

<sup>13)</sup> B. 29, 1892 [1896].

3. *allo-p*-Äthoxy-zimtsäure.

Eine Lösung von 3.8 g *p*-Äthoxy-zimtsäure in 2 g Soda und 100 ccm Wasser wurde 68 Stdn. den Strahlen der Quarzquecksilberlampe ausgesetzt. Die Trennung der dabei entstandenen *allo*-Form von der stabilen erfolgt am einfachsten so, daß man die Lösung zunächst mit verd. Essigsäure versetzt, wobei die *trans*-Form (Schmp. 190°, 196°) ausfällt, und sodann mit verd. Salzsäure. Hierbei fällt die stereoisomere Säure in einer Ausbeute von 1.3 g (ca. 33%), die in den meisten Lösungsmitteln, auch in Wasser, viel leichter löslich ist als die *trans*-Form, und aus heißem Petroläther in länglichen, weißen Nadeln vom Schmp. 86° krystallisiert, ohne einen zweiten Schmelzpunkt zu zeigen. Löst man 0.2 g davon in 5 ccm Benzol und bestrahlt sie bei Gegenwart von einer Spur Brom mehrere Stunden mit Sonnenlicht, so geht sie restlos in die bei 190° und 196° schmelzende, flüssig-krystalline, stabile Säure zurück. Dadurch ist ihre Natur als *allo*-isomere Säure bewiesen.

Versucht man, ihr Chlorid in Benzol mit Thionylchlorid darzustellen, so tritt Umlagerung zum stabilen Chlorid ein, wie die Bildung des bei 195° schmelzenden Amids beweist. Erwärmt man jedoch 0.2 g Säure in trockenem Äther mit 0.3 g  $\text{PCl}_5$   $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbade, so entsteht mit konz. Ammoniak das *allo-p*-Äthoxy-zimtsäure-amid vom Schmp. 118° (aus Alkohol). Flüssige Krystalle treten nicht auf.

Wohl aber ist dies wiederum der Fall bei dem *p*-Anisolazo-phenylester, welcher genau wie der der Methoxy-säure dargestellt wurde, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß eine Probe des hierzu nötigen Chlorids das *allo*-Amid ergab. Der Azo-ester bildete aus Eisessig stabförmige Nadeln, die bei 172° trübe schmolzen und den Klärungspunkt etwa 300° besaßen.

0.1423 g Sbst.: 8.3 ccm N (16°, 766 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. N 7.0. Gef. N 6.9.

4. *p*-Propyloxy-zimtsäure.

Der zur Darstellung notwendige *p*-Propyloxy-benzaldehyd wurde leicht erhalten, als 15 g *p*-Oxy-benzaldehyd, in Alkohol gelöst, mit 18 g *n*-Propylbromid und 7.5 g Kali 6 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Das durch Ausfällen mit Wasser erhaltene Öl wurde mit Alkali gewaschen und destilliert. Ausbeute 12 g, Sdp. 268°. Das Semicarbazon schmilzt bei 178—179° unt. Zers.

Die *p*-Propyloxy-zimtsäure wurde ganz analog wie die stabile Äthoxy-säure gewonnen. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und Tierkohle wurden feine, weiße Nadeln erhalten, die enantiotrop krystallinisch-flüssig waren und die Schmelzpunkte 166° und 182° aufwiesen. Die Ausbeute betrug die Hälfte des angewandten Aldehyds.

0.1016 g Sbst.: 0.2594 g  $\text{CO}_2$ , 0.0632 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 69.9, H 6.8. Gef. C 69.6, H 6.9.

Methylester und Äthylester, denen die flüssig-krystallinen Eigenschaften fehlen, schmelzen bei 65° und 37°, beide aus wenig Alkohol krystallisiert. Ebenso zeigen diese Eigenschaft nicht das Amid vom Schmp. 188—189°, das *p*-Anisidid (Schmp. 161°) und das *p*-Toluidid (Schmp. 166—167°).

5. *allo-p*-Propyloxy-zimtsäure.

Die Umlagerung der stabilen zur labilen Säure gelang genau wie bei der Äthoxy-säure bei der Belichtung des Natriumsalzes in wäßriger

Lösung, und die Trennung erfolgte durch fraktionierte Fällung mit Essigsäure und dann Salzsäure. Die Ausbeute an *allo*-Form betrug 1.2 g aus 4 g der stabilen Form, also etwa 30%. Der Schmelzpunkt der aus heißem Petroläther krystallisierten Substanz liegt bei 90—91°, eine flüssig-krystalline Phase ist nicht zu beobachten. Durch Belichten ihrer Benzol-Lösung bei Gegenwart einer Spur Brom an der Sonne erhält man glatt die stabile Form mit ihren Schmelzpunkten 166° und 182° zurück. Das Chlorid, mit Phosphor-pentachlorid in trockenem Äther dargestellt, liefert beim Eintragen in konz. Ammoniak das *allo*-Amid vom Schmp. 115°, das nicht krystallinisch-flüssig ist.

#### 6. *p-n*-Butyloxy-zimtsäure.

Durch 7-stdg. Erhitzen von 13 g *p*-Oxy-benzaldehyd in alkohol. Lösung mit 8 g Kali und 15 g *n*-Butylbromid erhält man leicht den *p*-Butyloxy-benzaldehyd als schweres, gelbliches Öl, das nach der Reinigung mit Natronlauge bei 285° übergeht. Ausbeute 13 g. Wird diese Menge mit 7 g Natriumacetat und 20 g Acetanhydrid im Ölbad 9 Stdn. auf 200—210° erhitzt, so gesteht das Reaktionsprodukt beim Eingießen in Wasser zu einer zähen, rotbraunen Masse, aus der durch Wasserdampf der überschüssige Aldehyd entfernt wird. Beim Erkalten krystallisiert dann die gelbliche Säure aus, die nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol mit Tierkohle in farblosen, derben Nadeln krystallisiert und flüssig-krystallin ist. Schmp. 154° und 185—186°. Ausbeute 6 g.

0.1050 g Sbst.: 0.2740 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.9, H 7.3. Gef. C 71.2, H 7.4.

Ihr Methylester schmilzt bei 77°, der Äthylester bei 38°; flüssige Krystalle zeigen sie nicht. Ebensowenig ist dies der Fall beim Amid (Schmp. 184°), *p*-Anisidid (Schmp. 148°) und beim *p*-Toluidid (Schmp. 146—147°). Alle diese Verbindungen wurden aus Alkohol umkrystallisiert.

Flüssig-krystallin ist dagegen wieder der *p*-Anisolazo-phenylester, der durch Umsetzung des Säurechlorids in Pyridin mit Anisolazo-phenol in schon beschriebener Weise erhalten wurde. Er krystallisiert aus Eisessig in gelben, spitzen Nadeln, die bei 177° schmelzen und den Klärungspunkt etwa 320° zeigen.

#### 7. *allo-p-n*-Butyloxy-zimtsäure.

Die Umlagerung der stabilen Säure zur *allo*-Form gelingt, wie schon beschrieben, durch Ultraviolett-Bestrahlung der Natriumsalz-Lösung während 70 Stdn., und die Reindarstellung durch fraktionierte Fällung mit Essigsäure und Salzsäure. Die Ausbeute an *allo*-Säure betrug 32%; sie schmolz, aus heißem Petroläther krystallisiert, bei 74°, ohne eine krystallinisch-flüssige Phase zu bilden. Ihre Rückumlagerung zur stabilen Säure erfolgte durch Sonnen-Belichtung der Benzol-Lösung nach Zugabe einer Spur Brom völlig quantitativ. Das in ätherischer Lösung mittels Phosphor-pentachlorids gewonnene Chlorid lieferte, in konz. Ammoniak eingetragenen, das *allo*-Butyloxy-zimtsäure-amid, das sternförmige Krystalle vom Schmp. 110° bildete (aus wenig Alkohol); mit *p*-Anisidin entstand ebenso das bei 114° schmelzende *p*-Anisidid.

Flüssige Krystalle bildete dagegen wieder der in bekannter Weise hergestellte *p*-Anisolazo-phenylester. Er stellte, aus Eisessig krystallisiert,

gelbe Krystalle dar, die bei 138<sup>o</sup> schmolzen und den Klärungspunkt etwa 300<sup>o</sup> zeigten. Eine Mischprobe mit dem stabilen Azo-ester schmolz zwischen 130<sup>o</sup> und 140<sup>o</sup> zur flüssig-krystallinen Phase; der Klärungspunkt lag schon bei 210–220<sup>o</sup>.

#### 8. *p*-Isobutyloxy-zimtsäure.

*p*-Isobutyloxy-benzaldehyd wurde durch Erhitzen von 13 g *p*-Oxy-benzaldehyd mit 8 g Kali und 15 g Isobutylbromid während 6 Stdn. in alkohol. Lösung erhalten. Wie üblich gereinigt, bildete er ein sich leicht an der Luft oxydierendes, gelbes, schweres Öl, das, im CO<sub>2</sub>-Strom destilliert, den Sdp. 258<sup>o</sup> zeigte. Die Ausbeute betrug nur 7 g. Die in schon beschriebener Weise mit dem Aldehyd angestellte Perkinsche Synthese lieferte in schlechter Ausbeute (2,5 g aus 7 g Aldehyd) die *p*-Isobutyloxy-zimtsäure, die aus Alkohol in weißen, dünnen Blättchen krystallisierte. Sie zeigt keine krystallinisch-flüssige Phase mehr und schmilzt bei 159<sup>o</sup>.

0.1363 g Sbst.: 0.3538 g CO<sub>2</sub>, 0.0887 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.9, H 7.3. Gef. C 70.8, H 7.3.

#### 9. *p*-Benzyloxy-zimtsäure.

*p*-Benzyloxy-benzaldehyd, wie die anderen entsprechenden Aldehyde dargestellt, ist ein fester Körper, der, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 72<sup>o</sup> schmilzt; er eignet sich nicht gut zur Darstellung der Benzyloxy-zimtsäure nach Perkin, da diese Säure so nicht rein erhalten wird, sondern immer unscharf schmilzt. Dagegen gelingt dies, wenn man zunächst *p*-Oxy-zimtsäure bereitet<sup>14)</sup>, daraus deren Methylester<sup>15)</sup> vom Schmp. 137<sup>o</sup> und hieraus (3.6 g) durch Erhitzen mit 1.2 g Kali und 5 g Benzylbromid während 5 Stdn. in alkohol. Lösung den *p*-Benzyloxy-zimtsäuremethylester, welcher verseift in guter Ausbeute reine Benzyloxy-zimtsäure vom Schmp. 199<sup>o</sup> liefert. Sie bildet weiße Nadeln, die keine krystallinisch-flüssige Phase bilden.

0.1270 g Sbst.: 0.3526 g CO<sub>2</sub>, 0.0615 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.6, H 5.5. Gef. C 75.7, H 5.4.

#### 10. *p*-Cetyloxy-zimtsäure.

Der zunächst für die Darstellung der genannten Säure bereitete *p*-Cetyloxy-benzaldehyd, C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CHO — aus 3 g *p*-Oxy-benzaldehyd, 10 g Cetyljodid und 1.5 g Kali in alkohol. Lösung —, bildete nach der Reinigung mit Alkali und nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol weiße Schuppen vom Schmp. 19<sup>o</sup>. Ausbeute 4.5 g. Sein Phenyl-hydrason schmolz bei 89<sup>o</sup> und war nicht krystallinisch-flüssig.

0.1540 g Sbst.: 8.5 ccm N (16<sup>o</sup>, 750 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 6.4. Gef. N 6.3.

Der Aldehyd eignete sich nicht für die Perkinsche Synthese, da die Cetyloxy-zimtsäure so nur in ganz minimaler Menge entstand. Jedoch ließ sie sich, wenn man vom *p*-Oxy-zimtsäure-methylester ausging

<sup>14)</sup> Posner, Journ. prakt. Chem. [2] 82, 428 [1910].

<sup>15)</sup> Zincke, A. 322, 224 [1902].

(s. unter 9), leicht in guter Ausbeute erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie unter Zersetzung bei 200—202<sup>0</sup>, ohne flüssige Krystalle zu zeigen.

0.1610 g Sbst.: 0.4560 g CO<sub>2</sub>, 0.145 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.3, H 10.3. Gef. C 77.2, H 10.1.

## II. Benzoessäure-[*p*-anisolazo-phenyl]-ester.

Um an einer Säure, welche für sich auch nicht die Erscheinung der liquokrystallinen Phase zeigt, diese hervorzurufen, wurde Benzoessäure in ihren Anisolazo-phenylester verwandelt, was durch Zusammenbringen von 6 g Benzoylchlorid, 10 g Anisolazo-phenol und 5 g Pyridin leicht gelang. Der Ester zeigt, aus Eisessig umkrystallisiert, flüssige Krystalle; als Schmelzpunkte wurden beobachtet 161<sup>0</sup> und 173<sup>0</sup>. Ausbeute 10 g.

0.1206 g Sbst.: 8.5 ccm N (14<sup>0</sup>, 766 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.4. Gef. N 8.3.

Rostock, Oktober 1928.

## 360. R. Stoermer und H. Kootz: Zur Kenntnis des sog. flüssigen Distyrols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1928.)

Gelegentlich der Konstitutions-Aufklärung des angeblichen Diphenyl-cyclobutans, das sich durch die Untersuchung von Stoermer und Thier<sup>1)</sup> als 1,3-Diphenyl-propen herausgestellt hatte, wurde zum Vergleich der Dibromide auch das schon lange bekannte „flüssige Distyrol“<sup>2)</sup> herangezogen, und zwar ein Präparat, das von der Arbeit von Stoermer und Becker<sup>3)</sup> über die Konstitution der sog. Distyrensäuren herrührte. Hr. Thier hatte bei dessen Bromierung neben dem schon früher von Fittig und Erdmann<sup>2)</sup>, sodann von Stobbe und Posnjak<sup>4)</sup> beschriebenen Dibromid vom Schmp. 102<sup>0</sup> noch eine kleine Menge eines höher (bei 129<sup>0</sup>) schmelzenden Dibromides beobachtet, das der Analyse nach ebenfalls die Formel C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> besaß. Schon die letztgenannten Forscher hatten die Möglichkeit der Entstehung eines weiteren Dibromides ins Auge gefaßt<sup>5)</sup>, ohne jedoch ein solches zu beobachten. Da die Auffindung des neuen Dibromides die Uneinheitlichkeit des Distyrols nicht ganz ausschloß, wurde jenes alte Distyrol-Präparat jetzt von uns einer nochmaligen Untersuchung unterworfen, mit dem Ergebnis, daß überraschenderweise nun überhaupt kein festes Dibromid daraus mehr gewonnen werden konnte, und die Einwirkung von Brom erfolgte unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung, die sonst nur sehr unbedeutend zu sein pflegte.

Wir faßten zuerst die Möglichkeit ins Auge, jenes Dibromid vom Schmp. 129<sup>0</sup> könne zu einem mit dem Distyrol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bindungs-isomeren Kohlenwasserstoff C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:C(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gehören, der bisher noch nicht bekannt war und den wir synthetisch aus Benzyl-

<sup>1)</sup> B. 58, 2607 [1925].

<sup>2)</sup> Fittig und Erdmann, A. 216, 187 [1883].

<sup>3)</sup> B. 56, 1440 [1923].

<sup>4)</sup> A. 371, 287 [1909].

<sup>5)</sup> A. 371, 296 [1909].