

entstehende Dibromid ist auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen. Zur Überführung in das Monobromid löst man das bei der Bromierung erhaltene rötlich-gelbe Öl in 30 ccm absol. Alkohol und spaltet ein Atom Brom mit Kaliumacetat in alkohol. Lösung ab. Das hierbei erhaltene Monobromid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 83°.

0.1196 g Sbst.: 4.2 ccm N (19°, 774 mm). — 14.088 mg Sbst.: 8.265 mg AgBr.
 $C_{11}H_{12}O_5NBr$. Ber. N 4.40, Br 25.13. Gef. N 4.2, Br 25.0.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

95. D. Vorländer: Über *p*-Phenyl-zimtsäure.

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

(Eingegangen am 4. Februar 1935.)

Gemeinsam mit Viktor Bertleff¹⁾ habe ich vor 27 Jahren einen Vergleich der Abkömmlinge des *p*-Phenyl-benzaldehyds (aus Biphenyl + CO + HCl nach Gattermann) mit denen des *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxy-benzaldehyds durchgeführt, um zu ermitteln, ob die Wirkung des *p*-Phenyls auf den krystallin-flüssigen (kr.-fl.) Zustand der der Gruppen CH₃O- und C₂H₅O- in *para*-Stellung entspricht. Hierbei wurde auch die damals noch unbekannte *p*-Phenyl-zimtsäure nach der Perkinschen Synthese und nach Claisens Verfahren dargestellt; die Säure tritt tatsächlich zwischen 225° und 240° in Analogie mit van Romburghs *p*-Methoxy-zimtsäure und mit *p*-Äthoxy-zimtsäure enantiotrop kr.-fl. auf, während die Methyl- und Äthylester der Säuren nicht kr.-fl. sind. Daß die Säuren stärker kr.-fl. erscheinen, als ihre Ester, haben wir sehr oft beobachtet²⁾. Inzwischen ist die *p*-Phenyl-zimtsäure auch von anderen Forschern beschrieben worden:

1) Ch. L. Knowles³⁾ ging 1921 zur Darstellung des *p*-Phenyl-benzaldehyds vom *p*-Methyl-biphenyl aus, chlorierte dieses und verwandelte es in Phenyl-benzaldehyd, der jedoch nicht die Eigenschaften des nach Gattermanns Verfahren gewonnenen *p*-Phenyl-benzaldehyds hatte. Demnach ist auch die von Knowles dargestellte Phenyl-zimtsäure (Schmp. 184°) nicht identisch mit unserer Säure, und seine Phenyl-benzoessäure stimmt in der Beschreibung nicht überein mit der wirklichen *p*-Phenyl-benzoessäure. Die Angaben von Knowles erscheinen äußerst fragwürdig.

2) D. H. Hey wandte 1931 annähernd das gleiche Verfahren zur Darstellung der *p*-Phenyl-zimtsäure⁴⁾ an, wie wir. Seine Angaben, Schmp. 223 bis 224° und 240° (Klärung) decken sich vollständig mit unseren Beobachtungen. Da unsere Präparate vom Jahre 1907 noch unversehrt vorhanden sind, so konnte ich die Angaben Bertleffs nachprüfen und bestätigen. Das kr.-fl. Existenzgebiet (Heys „wolkige Flüssigkeit“) liegt etwa zwischen 224°

1) Über Morphotropie u. Isomorphie kr.-fl. Substanzen, Dissertat., Halle, 1908.

2) vergl. B. 58, 119 [1925]. In dieser Abhandlung ist auf S. 134 unter Dianisal-akt.-β-methyl-cyclohexanon zu berichtigen, daß der Schmp. kr.-fl. → amorph-fl. bei späteren Versuchen nach Kondensation des Anisaldehyds mit dem Keton in alkalischer Lösung bei 88° (und nicht bei 98°) gefunden wurde; vergl. Transact. Faraday Soc. 29, 909 [1933].

3) Journ. Amer. chem. Soc. 43, 896; C. 1921, II 724.

4) Journ. chem. Soc. London 1931, 2476; C. 1931, II 2729.

und 241° (korr.). Die Lage der Übergangspunkte ist von der Schnelligkeit des Erhitzens etwas abhängig, da sich die Säure oberhalb 230° allmählich zu zersetzen beginnt.

3) J. von Braun und Nelles⁵⁾ haben die Säure auf einem völlig neuen Wege erhalten. Durch Bromierung des *p*-Phenylbenzyl-malonesters (aus *p*-Phenylbenzylchlorid und Natrium-malonester), Abspaltung von HBr, Verseifung und Decarboxylierung. Sie beobachteten den Schmp. ihrer *p*-Phenyl-zimtsäure bei 225°; der obere Schmp. fehlt. Hr. von Braun war so liebenswürdig, uns eine Probe seiner Säure zu senden, und damit konnte ich feststellen, daß sie mit der unsrigen identisch und ebenfalls zwischen 226° und 239—241° (korr.) kr.-fl. ist. Die Säure kann auf Grund ihrer kr.-fl. Eigenschaften als *trans-p*-Phenyl-zimtsäure bezeichnet werden⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

a) 3 g *p*-Phenyl-benzaldehyd (Schmp. 58°), 4 g wasser-freies Natrium-acetat und 15 g Essigsäure-anhydrid wurden 8 Stdn. auf 130—140° erhitzt. Die mit Wasser flockig abgeschiedene *p*-Phenyl-zimtsäure läßt sich mit Hilfe des in Wasser sehr schwer löslichen Kaliumsalzes reinigen und nach Zerlegung des Salzes mit verd. HCl aus Aceton + Wasser (1:1) umkrystallisieren; weiße oder schwach gelblich-weiße Nadeln. Schmp II 224—226°; I 240°; beginnt oberhalb etwa 230° sich zu bräunen und aus dem kr.-fl Zustand zu verdampfen; entfärbt Brom-Lösung und alkalische Permanganat-Lösung.

b) Aus 0.7 g Natrium-Draht, 30 g Essigsäure-äthylester und 5 g Phenyl-benzaldehyd (portionsweise zufügen) durch 2-tägiges Stehen bei 15—20°. Nach Zusatz von Eisessig, Trennung von *p*-Phenyl-benzoesäure mit Sodalösung und von unverändertem Aldehyd mit Natriumbisulfit-Lösung erhält man nach dem Abdestillieren des Essigesters den rohen öligen Äthylester der *p*-Phenyl-zimtsäure und durch dessen Verseifung mit alkohol. Kalilauge und Zerlegung des Kaliumsalzes mit verd. Salzsäure die freie *p*-Phenyl-zimtsäure; Reinigung und Eigenschaften der Säure wie bei a).

a) 0.0621 g Sbst.: 0.1834 g CO₂, 0.0314 g H₂O. — b) 0.1630 g Sbst.: 0.4796 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.4, H 5.4. Gef. C 80.5, 80.2, H 5.6, 5.5.

Äquiv. Gew. titriert in alkohol. Lösung, gef. 222, ber. 224.

Mikroskop. Beobachtungen: Prismatische Krystalle, sublimieren leicht und schmelzen enantiotrop kr.-fl., schlierig, beweglich, dann am.-fl. unter Verdampfung und beginnender Zersetzung. Läßt man die noch nicht überhitzte kr. Flüssigkeit erkalten, so erstarrt sie bei hinreichender Unterkühlung zu kr.-festem I, das beim Anwärmen in kr.-festes II übergeht; letzteres ist identisch mit den Krystallen aus Aceton + Wasser.

p-Phenyl-zimtsäure-methylester, durch Esterifizierung der Säure mit Methylalkohol und konz. H₂SO₄ gewonnen; große, sehr schwach gelbliche Nadeln aus Methylalkohol; Schmp. 147°; nicht kr.-fl.

0.1074 g Sbst.: 0.3184 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.7, H 5.9. Gef. C 80.8, H 6.2.

⁵⁾ B. 66, 1469 [1933].

⁶⁾ R. Stoermer, B. 44, 639 [1911]; Stoermer u. Wodarg, 61, 2323 [1928]; Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. 105, 225 [1923].

Durch Anlagerung von Brom an den Methylester in Chloroform-Lösung bei 15—20° entsteht das Dibromid des Methylesters, das nach dem Lösen in Methylalkohol und sehr wenig Benzol unter Abdunsten im Vakuum über Paraffin in weißen Nadeln krystallisiert; Schmp. 147—148° nach vorhergehendem Sintern; nicht kr.-fl.



p-Phenyl-zimtsäure-äthylester: Weiße oder schwach gelbliche Nadeln, auch tafelige Prismen aus Aceton + Wasser, schmilzt übereinstimmend mit Heys und von Brauns Angabe bei 86—87°; nicht kr.-fl.; bei Unterkühlung der amorphen Schmelze unterhalb etwa 63° scheint eine II. kr.-feste, wesentlich tiefer, bei etwa 65°, schmelzende Form zu entstehen.

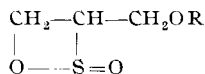
Über *p*-Phenyl-benzoesäure (Schmp. 223°) ist zu bemerken, daß sie ähnlich wie Anissäure und *p*-Äthoxy-benzoesäure an sich nicht oder nur latent kr.-fl. auftritt; in Mischungen mit Anissäure, α -Anisal-propionsäure, Sorbinsäure und anderen derartigen Säuren kann sie monotrop kr.-fl. werden⁷⁾. Die kr.-fl. Carbonsäuren bilden beim Schmelzen fast regelmäßig die schlierig beweglichen und nicht die Stäbchen oder die pockigen kr.-fl. Formen⁸⁾.

96. H. Staudinger und B. Ritzenthaler: Über hochpolymere Verbindungen, 104. Mitteil.¹⁾: Über die Anlagerung von Schwefeldioxyd an Äthylen-Derivate.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. d. Universität Freiburg/Br.]

(Eingegangen am 4. Februar 1935.)

Es wird in dieser Arbeit gezeigt, daß durch Anlagerung von Schwefeldioxyd an Äthylen-Derivate hochpolymere Verbindungen entstehen, die als Hetero-polymerisate aufzufassen sind²⁾, und die eine ähnliche Konstitution aufweisen wie hochmolekulare Ozonide und Peroxyde³⁾. Über die Anlagerung von Schwefeldioxyd an Äthylen-Derivate liegen eine Reihe von Beobachtungen vor. So entstehen nach Solonina⁴⁾ bei der Behandlung von Allyl-Äthern mit Schwefeldioxyd amorphe Produkte, die sich nur in Alkalien lösen und durch Erhitzen wieder in die Komponenten gespalten werden, was den Anlaß zu folgender Formulierung gab:



⁷⁾ Vorländer u. Gahren, B. **40**, 1967 [1907]; R. Walter, B. **58**, 2303 [1925].

⁸⁾ B. **40**, 4532 [1907]; Physik. Ztschr. **31**, 431 [1930].

¹⁾ 103. Mitteil. Zanger-Festschrift, Verlag Rascher, Zürich 1934; 102. Mitteil. H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, B. **67** 1773 [1934].

²⁾ Th. Wagner-Jauregg, B. **63**, 2313 [1930]; über hochmolekulare Heteropolymerisate von Dimethylketen mit Phenylisocyanaten und Schwefelkohlenstoff, vergl. H. Staudinger, Helv. chim. Acta **8**, 306 [1925]; vergl. ferner: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag. J. Springer, Berlin 1932), S. 3 ff; im folgenden als „Buch“ zitiert.

³⁾ H. Staudinger, B. **58**, 1088 [1925].

⁴⁾ W. Solonina, Journ. russ. phys. Chem. **30**, 826 [1888]; ferner C. **1899**, I, 249.