

bibromid Bromwasserstoff ab, es entsteht Monobromphenanthren, zum wenigsten vorzugsweise. Meine Hoffnung so zu den Hydrobenzoïn-äthern des Phenanthren zu gelangen haben sich nicht verwirklicht, doch wird der Versuch in Benzol-, Toluol- oder Xylollösung wiederholt werden. In Eisessig in der Kälte mit Salpetersäure behandelt, scheint ein Nitroprodukt des Bibromides zu entstehen.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Phenanthrenbibromid mit Cyankalium, so wird Phenanthren regenerirt. Ebenso behandelt ergibt auch Stilbenbromid, aber viel langsamer Stilben. Eine Parallelreaction hierzu ist offenbar in gewissem Sinne die von Franchimont<sup>1)</sup> entdeckte Bildung der Diphenylbernsteinsäure aus Monobromphenyl-essigsäureäther mit Cyankalium. Der Unterschied zwischen beiden Reactionen ist nur der, dass bei der ersten eine intramolekulare, bei der zweiten eine extramolekulare Condensation stattfindet. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein festzustellen, ob die Condensation der Monobromphenyl-essigsäure zu Diphenylbernsteinsäure dadurch veranlasst wird, dass das Brom in der ersteren an demselben Kohlenstoffatom steht, mit dem bereits die Phenylgruppe verbunden ist. Um wo möglich diese Frage zu entscheiden unternahm ich es in Gemeinschaft mit Hrn. Kinnicutt die Einwirkung von Cyankalium auf die monobromten Phenylpropionsäuren zu studiren, worüber seiner Zeit berichtet werden soll.

Bonn, den 28. Mai.

### 311. R. Anschütz u. L. Kinnicutt: Vorläufige Notiz über einen Versuch zur Darstellung der Phenylglycerinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Die interessanten und durchaus noch nicht genügend studirten Zersetzungen, die die Glycerinsäure zeigt, veranlassten uns zum Vergleich das Studium der Phenylglycerinsäure aufzunehmen. Die einzige Literaturangabe, die wir über diese Säure finden konnten rührt von Glaser<sup>2)</sup> her und lautet:

„Phenylbioxypropionsäure,  $C_9H_{10}O_4$  würde durch Zersetzung einer Lösung von Phenylmonobrommilsäure in verdünntem Ammoniak mit Silbernitrat in Form eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oels erhalten. Das Silbersalz der Säure ist in Wasser wenig löslich und bildet aus feinen Nadelchen bestehende Flocken.“

Dieser Versuch ist von uns wiederholt worden, worüber wir seiner Zeit berichten werden, hier mögen einige Erfahrungen, die wir

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 19, 106.

<sup>2)</sup> Z. f. Ch. 1867, 68.

auf einem anderen Wege zur Darstellung der Phenylglycerinsäure sammelten, eine Stelle finden.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Phenylglycerinsäure diente die Bibromzimmtsäure resp. deren Aether. Da sich indess die Bibromzimmtsäureäther durch Behandlung der Bibromzimmtsäure in Alkohol mit Salzsäure nur langsam bilden, so haben wir folgendes Verfahren eingeschlagen, das rascher zum Ziele führt. Wir stellen nämlich Zimmtsäureäther dar, die leicht Brom addiren und zersetzen die so erhaltenen Aether der Phenylbibrompropionsäure.

Ueber Zimmtsäureäther liegen alte Angaben von E. Kopp<sup>1)</sup> vor, der den Siedepunkt des Aethyläthers bei 263°, den des flüssigen Methyläthers bei 241° fand. Unsere Erfahrungen stimmen mit diesen Angaben nicht überein.

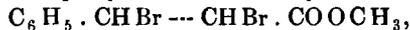
Zimmtsäuremethyläther,  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOCH_3$  ist ein fester, weisser, bei 33.4° schmelzender Körper von sehr angenehmem Geruch, der einmal geschmolzen bei 29° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Den Siedepunkt fanden wir bei 263° (Quecksilber des Zincke-Geissler'schen Thermometers, das in Naphtalindampf 219° zeigte, ganz in Dampf gehüllt). Der Aether ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser.

Zimmtsäureäthyläther,  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOC_2H_6$ , farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp. 271°.

Zimmtsäurenormalpropyläther,  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOC_3H_7$ , farblose Flüssigkeit. Sdp. 283—284°.

Da nun die Bromadditionsprodukte des Methyl- und Aethyläthers prachtvoll krystallisiren, so wollten wir im Interesse einer krystallographischen Vergleichung auch das Bibromadditionsprodukt des Propyläthers darstellen. Merkwürdiger Weise scheint sich dieser Körper bei der Bromirung anders zu verhalten und entweder überhaupt kein Brom addiren zu können, oder sich nur sehr schwierig damit zu vereinigen. Jedenfalls ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen ein krystallisirendes Bromprodukt daraus zu gewinnen.

Phenylbibrompropionsäuremethyläther,



scheidet sich beim Zusetzen von Brom zu der ätherischen Lösung des Zimmtsäuremethyläthers bei leichter Abkühlung in Krystallen ab. Aus Aether umkrystallisirt wird er in farblosen, durchsichtigen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Schmp. 117°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser.

Phenylbibrompropionsäureäthyläther,



wird analog dem Methyläther aus Zimmtsäureäthyläther erhalten.

<sup>1)</sup> Annalen 60, 269.

Leicht löslich in den bekannten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, krystallisiert aus Aether und Chloroform in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen. Schmp.  $69^{\circ}$ . Scheint beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung zu erleiden.

Eine Messung der Krystalle des Phenylbibrompropionsäuremethyl- und -äthyläthers wird Hr. Bodewig die Güte haben, zu übernehmen.

Mit dem ausführlichen Studium der Zersetzungen der Phenylbibrompropionsäureäther sind wir beschäftigt, und es ist uns gelungen, bereits einen Körper zu erhalten, dem wir als Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther ansprechen zu dürfen glauben, nicht nur seiner Bildungsweise nach, sondern auch, weil unsere Analysen scharf auf diesen Körper stimmen.

Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther,



wird nach dreitägigem Kochen einer Lösung von Phenylbibrompropionsäureäthyläther in Toluol mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberbenzoat erhalten. Von der gleichzeitig in nicht unbedeutenden Mengen gebildeten Benzoësäure lässt er sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, indem er schwer löslich ist, trennen. Wird in grossen, stark gestreiften Krystallen erhalten, die bei  $109^{\circ}$  schmelzen.

Bonn, den 29. Mai.

### 312. R. Anschütz und L. Kinnkutt: Addition von Bromwasserstoff mittelst einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

In der Hoffnung an ungesättigte Körper, die in Wasser unlöslich, in Eisessig aber löslich sind, Bromwasserstoff mittelst einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zu addiren, untersuchten wir zunächst die Löslichkeit des ersteren in letzterem. Bei gewöhnlicher Temperatur nahmen 200 Grm. Eisessig 137 Grm. Bromwasserstoff auf, bis Sättigung eintrat. In Molekulargewichte umgerechnet absorbiren also zwei Moleküle Eisessig etwa ein Molekül Bromwasserstoff.

Aethylen leiteten wir vergebens einen Tag lang durch diese Lösung, es war die Bildung von Bromäthyl nicht wahrzunehmen; dagegen fand auf Stilben entschieden eine Einwirkung statt. Denn die der Destillation unterworfenen Reaktionsflüssigkeit fing, nachdem der Eisessig bereits abdestillirt war, bei etwa  $150^{\circ}$  an lebhaft Bromwasserstoff zu entwickeln. Sehr leicht vereinigt sich auch in dieser Additionsflüssigkeit Zimmtsäure mit Bromwasserstoff. Beim Erkalten einer im zugeschmolzenen Rohr kurze Zeit im Wasserbad erwärmten Lö-