

ich¹⁾ früher, als unsere Bestimmungen der Brechungsvermögen im Mai 1880 gemacht wurden, mit, dass die Terpene der Terpentinöle zweiwerthige Kohlenwasserstoffe sind und bei der Hydratation in vierwerthige sich verwandeln, was zu der Annahme der Vierwerthigkeit des Isoterpens des Citronenöls²⁾ führte.

Ausserdem habe ich nach den Angaben von Hrn. Riban³⁾ die Molekularrefraktion des Terebenthens gleich 71.52 und die des β -Isoterebenthens gleich 73.49 beide für den Strahl mit unendlicher Wellenlänge berechnet. Die Differenz zwischen den gefundenen und nach der Zusammensetzung berechneten Werthen ist:

$$\text{für Terebenthen} \quad 71.52 - 69.24 = 2.28,$$

$$\text{für } \beta\text{-Isoterebenthen} \quad 73.49 - 69.24 = 4.25.$$

Auf Grund dieser Thatsachen und der Werthigkeit der Terpene waren die Resultate der Bestimmungen der Molekularrefraktion des linken Terpens, des linken Terpenhydrats und des rechten Isoterpens des Citronenöls schon früher von mir vorausgesehen, da es für mich ganz klar war, dass die Differenzen der Molekularrefraktion der Terpene mit ihren Werthigkeitsgrössen zusammenfallen.

Kasan, ^{6.} 18. December 1881.

3. R. Leuckart: Ueber das Verhalten der beiden isomeren Monobromzimmtsäuren gegen concentrirte Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. December 1881; verl. in der Sitzung v. Hrn. Baumann.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über Derivate der Zimmtsäure⁴⁾ stellte Glaser bekanntlich fest, dass beim Behandeln ihres Dibromadditionsproduktes mit alkoholischer Kalilauge zwei isomere monobromsubstituirte Phenylacrylsäuren entstehen. Dieselben, nach seiner Meinung durch die relative Stellung des substituierenden Broms dem Carboxyl gegenüber von einander verschieden, wurden von ihm als α - und β -Monobromzimmtsäuren bezeichnet. Diese beiden iso-

¹⁾ Das Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. XII, (1) 56 enthält meine auf der Naturforscherversammlung in St. Petersburg, December 1879, vorgelegte Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2358.

³⁾ Ann. chim. phys. 1875, ser. 5, t. 6, p. 18, 219.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 325 ff.

meren Verbindungen zeichnen sich durch ihr auffallend verschiedenes Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure aus, welches ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baeyer zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht habe.

Trägt man reine α -Säure fein gepulvert und scharf getrocknet in kalt gehaltene concentrirte Schwefelsäure ein, so löst sie sich leicht auf; giebt man diese Lösung in viel kaltes Wasser ein, so trübt sich dieses zunächst milchig und scheidet nach einiger Zeit braun gefärbte Flocken aus. Dieselben werden, vorerst mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen, von Sodalösung leicht und vollständig aufgenommen. Aus dieser Lösung scheiden verdünnte Säuren ein Produkt ab, welches durch Lösen in Alkohol, Behandeln dieser Lösung mit Thierkohle und nachheriges Ausspritzen aus derselben mit Wasser leicht rein zu erhalten ist. Dasselbe stellt dann feine, weisse Nadeln dar, welche bei 131° schmelzen, im Vacuum getrocknet bei der Analyse Zahlen ergeben, wie sie sich für die Verbindung $C_9H_7BrO_2$ berechnen.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	47.57	47.55 pCt.
H_7	7	3.08	3.13 »
Br	80	35.24	— »
O_2	32	14.11	— »
	227	100.	

Da auch aus neutraler ammoniakalischer Lösung ein charakteristisch schön krystallisirendes Ammonsalz erhalten wird, ist das Produkt absolut unverändert gebliebene α -Bromzimmtsäure. Ein äusserst geringer Theil derselben nur scheint bei der Reaktion angegriffen zu werden, da immer ein charakteristischer Geruch (Acetophenon?) wahrnehmbar ist; möglich, dass unter Kohlensäure- und Bromwasserstoff- abspaltung Wasser zugeführt wird, und so die Bildung von etwas Acetophenon erfolgt.

Ganz anders jedoch verhält sich die isomere β -Säure. Wird diese ganz in derselben Weise wie die α -Säure in Schwefelsäure eingetragen, so löst sie sich langsam auf. Dabei tritt sofort eine gelbe Färbung ein, welche allmählich durch verschiedene Nüancen in eine tief dunkelbraune übergeht. Lässt man, nachdem Alles klar gelöst ist, noch einige Zeit stehen und giesst dann langsam in lebhaft bewegtes, möglichst kalt gehaltenes Wasser ein, so scheiden sich alsbald hellgelb gefärbte Flocken aus, welche keine Spur der angewandten Säure mehr enthalten. Das Wasser ist frei von jeglicher organischen Substanz. Die ausgeschiedenen Flocken werden nach dem Waschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit ganz

verdünnter kalter Sodalösung behandelt. Nur ein Theil der Masse geht in Lösung; dieselbe ist intensiv gelb gefärbt und lässt beim Ansäuern braungelbe Flocken fallen. Zur weiteren Reinigung löst man diese in verdünntem Ammoniak und fällt aus völlig neutraler Lösung mit Chlorcalcium das schwer lösliche Kalksalz. Das Filtrat davon enthält keine Spur etwa gebildeter α -Bromzimmtsäure. Der gelblich braune Niederschlag des Kalksalzes wird gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das abermals flockig ausgeschiedene Produkt lässt sich dann aus einer Mischung gleicher Volumina Nitrobenzol und Eisessig leicht krystallisirt erhalten. Nach Umkrystallisiren stellt es schön gelb gefärbte Nadeln dar, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. lösen, ohne jedoch sich aus diesen Lösungsmitteln in schön krystallisirtem Zustande wieder abzuschcheiden. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 260° . Bei der qualitativen Untersuchung zeigte sich die Substanz bromfrei, bei 120° getrocknet, der Elementaranalyse unterworfen, lieferte sie im Mittel Zahlen, welche einer Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$ zukommen.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₉	228	75.00	75.01 pCt.
H ₁₂	12	3.95	4.05 »
O ₄	64	21.05	— »
	304	100.	

Die neutrale ammoniakalische Lösung gibt mit Salzlösungen der alkalischen Erden sowie der meisten übrigen Metalle charakteristisch gelb gefärbte, in kaltem Wasser meist unlösliche Niederschläge unter Bildung des betreffenden Salzes, aus welchem die Säure leicht zu regeneriren ist.

Das Rohprodukt, wie es nach dem Eintragen in kaltes Wasser erhalten wird, geht beim Behandeln mit verdünnter Sodalösung nur zum Theil, etwa zur Hälfte, in Lösung. Der Rückstand zeigte sich auch in kalter Natronlauge unlöslich. Um aus demselben ein einheitliches Produkt zu gewinnen, wurde nach vielen Versuchen der folgende Weg eingeschlagen. Die meist etwas gefärbte Masse wurde zunächst mit Eisessig, darauf mit absolutem Alkohol gekocht; der dadurch möglichst entfärbte Rückstand in siedendem Phenol gelöst. Beim Erkalten schieden sich aus dieser Lösung Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Phenol schön weiss erhalten wurden. Dieselben successive mit ganz verdünnter Natronlauge, Wasser, Alkohol und Aether bis zum Verschwinden des Phenolgeruches gewaschen, zeigten sich beim Erhitzen phenolhaltig. Auf ungefähr 250° erhitzt, geben sie schon Phenol ab und die zurückbleibende Substanz zersetzt sich bald, unter Entbindung stechend riechender Dämpfe; nur ein sehr geringer Theil scheint sich unzersetzt sublimiren zu lassen. Die Phenol-

verbindung ist sehr schwerlöslich in den meisten Lösungsmitteln, lässt sich jedoch, wenn auch schwierig, durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid zersetzen. Nach dem Erkalten scheiden sich dann schön irisirende Blättchen ab, welche frei von Phenol sind. Dieselben sind stark bromhaltig; jedoch schwankte der Bromgehalt der einzelnen Produkte, obwohl sie schön krystallisirt waren, während die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in verschiedenen Fällen nahezu gleiche Werthe lieferte (C = 49.8, 49.66, H = 2.7, 2.7, Br = 39.0 bis 40.4). Eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung scheint auf diese Weise sich nur schwierig entfernen zu lassen.

Uebereinstimmendere analytische Resultate erhielt ich, als die Phenolverbindung mit Buttersäureanhydrid zersetzt wurde. Es schieden sich beim Erkalten grosse Blättchen von prachtvollem Perlmutterglanze aus, welche, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, sich leicht in siedendem Phenol, Nitrobenzol, Anilin und höher siedenden Steinkohlentheerölen auflösen, ähnlich der Pikrinsäure jedoch die Eigenschaft zeigen, nach dem Erkalten von dem betreffenden Lösungsmittel einen Theil zu fixiren, unter Bildung meist schön krystallisirender, charakterisirter Verbindungen. Auch die letzten Spuren Buttersäure sind nur schwierig zu entfernen, so dass ihr Geruch immer noch wahrnehmbar ist, doch scheint eine eigentliche Verbindung, wie sie mit Phenol u. s. w. eintritt, sich hier nicht zu bilden. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb des Siedepunktes der concentrirten Schwefelsäure. Die erhaltenen analytischen Daten gestatten noch keinen bestimmten Schluss auf die Zusammensetzung der neuen Verbindung. Bei 120° getrocknet, lieferte sie die Werthe: ¹⁾

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C	50.3	49.99	49.94	49.81	—	—	—	—	pCt.
H	2.77	2.67	2.66	2.73	—	—	—	—	»
Br	—	—	—	—	39.3	39.27	39.46	39.56	»

Für eine Verbindung:

$C_{17}H_{11}Br_2O_2$	berechnet sich;	für: $C_{17}H_{12}Br_2O_2$
C	50.12	50.0 pCt.
H	2.73	2.94 »
Br	39.31	39.21 »

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz unverändert auf, beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt nach einiger Zeit unter charakteristisch violetter Färbung Zersetzung ein. Gegen Oxydationsmittel ist sie sehr beständig.

¹⁾ Die einzelnen Produkte entstammen verschiedenen Darstellungen; die Verbrennungen wurden im offenen Rohre mit chromsaurem Blei, die Brombestimmungen nach Carius ausgeführt.

Es schien zunächst geboten, durch Elimination des Broms den Körper zur Untersuchung geeigneter zu machen. In der That gelingt es, beim Behandeln desselben mit Zinkstaub ein Produkt zu erhalten, dessen Zusammensetzung mit der eines entsprechenden bromfreien Körpers Uebereinstimmung zeigt. Suspendirt man die Phenolverbindung in Eisessig, erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und trägt dann langsam Zinkstaub ein, so löst sich die Masse bald auf. Giesst man, nachdem Alles gelöst ist, in viel Wasser, stumpft vorsichtig den grössten Theil der überschüssigen Essigsäure mit Natronlauge ab, so scheiden sich weisse Flocken ab, welche durch mehrmaliges Lösen in Alkohol, Ausfällen aus dieser Lösung mit Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in schönen Krystallen leicht rein erhalten werden. Dieselben schmelzen bei 127° und liefern im Vacuum getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen:

		Gefunden	
C	81.47	81.79	81.8 pCt.
H	5.44	5.35	5.45 »
Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$		$C_{17}H_{13}O_2$	
C	81.6	81.9	pCt.
H	5.6	5.22	»

Die Substanz ist schwierig in heissem Wasser löslich, leicht in Alkohol. Obwohl sie dem bromhaltigen Körper gegenüber in den meisten Eigenschaften, namentlich aber in Bezug auf Schmelzpunkt und Lösungsverhältnisse auffallend verändert ist, scheint sie trotzdem lediglich durch Substitution des Broms durch Wasserstoff entstanden zu sein. Beim Erhitzen mit Alkalien oder Barytwasser wird sie wenigstens unter ähnlicher Farbenerscheinung zersetzt, wie sie der bromhaltige Körper beim Kochen mit alkoholischem Kali zeigt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schön rosenrother Farbe.

Bei der Reduktion unter den oben angegebenen Bedingungen, besonders aber wenn etwas zu lange erwärmt wird, scheint nicht nur dieses eine Produkt zu entstehen; in der Mutterlauge bleibt ein Körper oder ein Gemisch von Körpern zurück, welche niedriger schmelzen und bei gleichem Wasserstoffgehalt weniger Kohlenstoff enthalten, doch ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, ein weiteres einheitliches Produkt daraus zu isoliren; möglich dass durch Wasserstoffanlagerung hydroxylhaltige Verbindungen entstehen, welche beim Erwärmen mit Eisessig in ihre Acetylderivate übergeführt werden.

Ueber die Constitution der bei der beschriebenen Reaction aus der β -Bromzimmtsäure gebildeten Verbindungen lässt sich bis jetzt noch nichts Bestimmtes feststellen; bei weiteren Versuchen, welche durch diese Mittheilung vorbehalten werden, hoffe ich dieser Frage näher treten zu können.

Durch schwächer als concentrirte Schwefelsäure wirkende Condensationsmittel war es bis jetzt, wie vielleicht zu erwarten stand, nicht möglich, einen Einblick in den Mechanismus der Reaction zu erhalten; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure z. B. wird β -Bromzimmtsäure, wenn überhaupt, in ganz anderer Weise (α -Bromzimmtsäure?) verändert. Dass etwa freies Brom, welches ja leicht bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure auftreten könnte, von Einfluss auf den Verlauf der Reaction wäre, ist nicht wahrscheinlich, da dieselbe auch bei Gegenwart von Eisenvitriol in genau der gleichen Weise verläuft.

Was nun die Ursache des so auffallend verschiedenen Verhaltens der beiden Isomeren anbelangt, so schien sie von vorn herein auf eine verschiedene Constitution, wie sie nicht allein durch die relative Stellung des Bromatoms bedingt wird, zurückzuführen zu sein. Beide Säuren zeigen in ihren Isomerieverhältnissen auffallende Aehnlichkeit mit denen wie sie zwischen Fumar- und Maleinsäure bestehen, Verhältnisse, welche neuerdings von Perkin auch für die Isomerie der Aethylcumarinsäure und Aethylcumarsäure nachgewiesen sind.¹⁾ Ihrem chemischen Charakter nach müsste dann die β -Säure der Aethylcumarinsäure respektive Maleinsäure entsprechen. Versuche, welche in Folge dessen angestellt wurden, um aus diesen Körpern ähnliche Produkte zu erhalten, führten bis jetzt zu keinem Resultat. Bei analoger Behandlung der Aethylcumarinsäure mit concentrirter Schwefelsäure wird zum Theil Cumarin gebildet, zum Theil scheint sie in die isomere Cumarsäure umgelagert zu werden. Ebenso wenig gelang es mir bis jetzt aus der Citraconsäure, welche, der Maleinsäure analog constituirt, ihrer leichteren Beschaffbarkeit wegen zur Untersuchung gewählt wurde, durch Behandlung mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure fassbare Körper zu gewinnen. Indess sollen diese bis jetzt nur vorläufigen Versuche nochmals wiederholt werden. Der Unterschied in dem Verhalten der beiden Monobromzimmtsäuren würde demnach doch in dem labilen Charakter des Bromatoms zu suchen sein und soll in Folge dessen das Verhalten der beiden Monochlorzimmtsäuren geprüft werden, während andererseits über den Einfluss der Seitenkette auf den Verlauf der Reaction das Verhalten der Phenylchloressigsäure Aufschluss geben wird. Hoffentlich werde ich bald in der Lage sein, über Versuche nach dieser Richtung hin, sowie über die Natur der beschriebenen Körper berichten zu können.

¹⁾ Journ. of the chem. Soc. 1881, 442 ff.

München, den 23. December 1881.