

389. J. Plöchl: Zur Constitution der Halogenzimmtsäuren.

(Eingegangen am 7. August.)

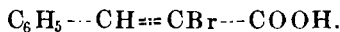
Glaser¹⁾ erhielt bei Behandlung der Phenylidibrompropionsäure mit weingeistigem Kali neben etwas Harz hauptsächlich zwei Monobromzimmtsäuren. Er bezeichnete die in Nadeln krystallisirende, bei 131° C. schmelzende Säure als α -Bromzimmtsäure, die in Blättchen anschliessende bei 120° schmelzende als β -Bromzimmtsäure, ohne sich darüber auszusprechen, welche der beiden theoretisch möglichen Formeln ihnen zukomme.

Später hat Barisch²⁾ auf Veranlassung des Hrn. Professor V. v. Richter dieselbe Reaktion einer eingehenden Untersuchung unterworfen und ausser den beiden Bromzimmtsäuren noch Bromstyrol erhalten. Barisch hielt sich auch für berechtigt, auf Grund leider ganz unglücklich gewählter Analogiefälle die Constitution der beiden Bromzimmtsäuren in der Weise zu modificiren, dass er der Glaser'schen α -Bromzimmtsäure die Formel I., der Glaser'schen β -Säure die Formel II. zuschrieb.

I.



II.



Dem entsprechend nannte er auch die Glaser'sche α -Säure β -Bromzimmtsäure und umgekehrt.

Jüngst hat nun Jutz³⁾ in diesem Laboratorium aus Phenylidichlorpropionsäure mit alkoholischem Kali die beiden Chlorzimmtsäuren dargestellt und mit Beibehaltung der ursprünglich von Glaser vorgeschlagenen Nomenklatur die bei 114° C. schmelzende, in Blättchen krystallisirende, der Glaser'schen β -Bromzimmtsäure analoge Chlorzimmtsäure als β -Säure und die zweite bei 142° C. schmelzende, in Nadeln krystallisirende, der α -Bromzimmtsäure von Glaser völlig entsprechende Säure als α -Chlorzimmtsäure bezeichnet.

Bekanntlich lagert sich die β -Bromzimmtsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oder beim Destilliren in α -Säure um.

Nicht so verhält sich die Jutz'sche β -Chlorzimmtsäure. Diese erleidet selbst bei wiederholter Destillation nur zum geringsten Theil eine Umlagerung. — Um nun, abgesehen von Analogieschlüssen, auch eine experimentelle Stütze für die Beurtheilung der Constitution der Halogenzimmtsäuren beizubringen, versuchte ich eine derselben auf anderem Wege synthetisch darzustellen.

Erhitzt man monochloressigsäures Natrium, Acetanhydrid und Benzaldehyd einige Stunden auf 100—110°, destillirt dann das Re-

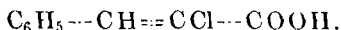
1) Ann. Chem. Pharm. 143, 330.

2) Journ. f. prakt. Chem., N. F., 20, 173.

3) Diese Berichte XV, 788.

aktionsprodukt mit den Wasserdämpfen, so resultirt eine in Nadeln krystallisierende Säure, welche nach Analyse und Eigenschaften mit der von Jutz aus Phenylchlorpropionsäure erhaltenen α -Chlorzimmtsäure identisch ist. Sie schmilzt, wie diese aus Petroleumäther gereinigt, bei 142° , löst sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser und bildet schwer lösliches saures Kalium- und Ammoniak Salz.

Da nun nach der Perkin'schen Reaktion *a priori* nur α -Chlorzimmtsäure entstehen kann und ausserdem eine Umlagerung, wie oben angeführt, zumal bei dieser niederen Temperatur *ipse per se* ausgeschlossen bleibt, so scheint mir hiermit ein experimenteller Nachweis erbracht, dass die in Nadeln krystallisierende, bei 142° schmelzende Chlorzimmtsäure α -Säure ist, d. h. die Constitution besitzt:



Versuche, auf gleiche Weise α -Bromzimmtsäure darzustellen, misslingen, indem das $\text{CH}_2\text{Br---COONa}$ sich mit dem Benzaldehyd bei 100° nicht condensirt und bei höherer Temperatur in Glycolid und Bromnatrium zerfällt. Da übrigens die erwähnte Glaser'sche α -Bromzimmtsäure für sich wie in ihren Salzen das völlige Analogon meiner und der Jutz'schen α -Chlorzimmtsäure ist, so kann es auch für diese Säure nicht mehr zweifelhaft sein, dass sie die folgende Constitution besitzt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}=\text{CBr---COOH}$, d. h. wirklich α -Bromzimmtsäure ist. — Es erübrigt nur noch die Analogieschlüsse, welche Barisch zur angeführten Anschauung über die Constitution der beiden Säuren führten, näher zu beleuchten. Wenn wir überhaupt Analogiefälle beziehen wollen, so müssen wir doch wohl zunächst die Halogenacrylsäuren und nicht, wie Barisch gethan, die Chloracrylsäuren oder gar die gesättigten Halogenpropionsäuren in Parallele mit den ungesättigten Halogenzimmtsäuren stellen. Während die α -Halogenacryl- und Propionsäuren niedriger schmelzen als die β -Derivate, zeigen die α -Halogenacrylsäuren und Zimmtsäuren einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden β -Säuren.

Was ferner die von Barisch citirte grössere Reaktionsfähigkeit der α -Derivate gegenüber den β -Säuren anbelangt, so finden wir sie gleichfalls bei den Halogenzimmtsäuren bestätigt, denn die α -Bromzimmtsäure (Schmp. 131°) geht leichter in Propionsäure über als die β -Bromzimmtsäure (Schmp. 120°). Barisch giebt zwar das Gegenheil an, doch scheint dies auf einem Versehen zu beruhen.

München, Erlennmeyer's Laboratorium, den 1. August 1882.