

nämliche  $\beta$ -Aethoxycrotonsäure erhalten hat. Es ist wahrscheinlich, dass zwischen der  $\beta$ -Chlorcroton- und  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure derselbe Zusammenhang existirt wie zwischen der Bromfumar- und Brommaleinsäure. Es wird von Interesse sein, das Verhalten des Anilins gegen andere  $\beta$ -Halogensäuren zu untersuchen, da die  $\beta$ -Phenylamidosäuren wahrscheinlich durch Wasserabspaltung in Chinolinderivate sich überführen lassen werden. Versuche mit den beiden Chlorcrotonsäuren sind schon im Gange. Ein Versuch mit Phenylhydrazin zeigte, dass bei der Einwirkung desselben auf Chlorfumarsäure eine halogenfreie Substanz gebildet wird.

Tufts College, College Hill, Mass. U. S. A.

#### 285. A. Michael und G. M. Browne: Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Zersetzung der  $\alpha\beta$ -Dibromhydrozimmtsäure mittelst Alkalien bilden sich zwei isomere Bromzimmtsäuren, und schon der Entdecker<sup>1)</sup> dieser Säuren hat nachgewiesen, dass die als  $\beta$ -Säure aufgefasste Verbindung bei der Destillation oder beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure glatt in die  $\alpha$ -Säure umgewandelt wird. Später zeigte Barisch<sup>2)</sup>, dass bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung der  $\beta$ -Säure mit Salzsäure diese Umwandlung stattfindet, also dass man den Aether der  $\alpha$ -Säure erhält. Barisch glaubte, dass die Glaser'schen Bezeichnungen umgekehrt sein sollten, allein Plöchl<sup>3)</sup> hat, auf Grund einer Vergleichung mit den entsprechenden Chlorzimmtsäuren, diese Ansicht zurückgewiesen. Obwohl nach der jetzigen Theorie nur zwei Bromzimmtsäuren möglich sind und die chemischen Verschiedenheiten der Säuren sich ferner dadurch zeigen, dass die durch Addition von Brom entstehenden Tribromhydrozimmtsäuren verschiedene Körper sind, schien uns jene Umlagerung mit den angenommenen Constitutionsformeln gar nicht im Einklang, viel wahrscheinlicher schien die Annahme, dass hier ähnliche Verhältnisse obwalten, wie bei der Fumar- und Maleinsäure. Darnach wäre eine der Bromzimmtsäuren das Derivat einer noch nicht bekannten Zimmtsäure und, da es wahr-

<sup>1)</sup> Glaser, Ann. Chem. Pharm. 143. 330.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 20, 182.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1945.

scheinlich schien, dass die beiden Säuren  $\alpha$ -Derivate sind, haben wir einige erfolgreiche Versuche angestellt, um die wirkliche  $\beta$ -Bromzimmt-säure zu erhalten. Lässt man die Phenylpropiolsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 0° stehen, so merkt man, dass die langen Nadeln der Säure sich allmählich in kleine Krystalle verwandeln. Nach einigen Stunden filtrirt man von der Bromwasserstoff-säure und krystallisirt aus wenig Alkohol, wobei man schon bei einer Krystallisation eine ziemlich gute Trennung der zwei gebildeten Brom-säuren erreicht. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man sie noch zweimal aus Alkohol oder einigemal aus heissem Wasser um.

Wir geben, der Uebersicht wegen, eine tabellarische Zusammenstellung der drei bekannten Monobromzimmt-säuren, woraus die Isomerie der neuen Säure klar hervortritt:

$\alpha$ -Säure	$\beta$ -Säure	Neue Säure
Schmelzpunkt: 130—131°	120°	158.5°
Krystallisirt aus Wasser in vierseitigen, langen Nadeln. Löslich in jedem Verhältniss in Alkohol.	Sechseckige, platte Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.	Lange, platte Nadeln. Aus Alkohol in rhombischen Platten. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.
Ammoniumsalz. Platte Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.	Zerfliesslich an der Luft.	Lange Nadeln. Nicht zerfliesslich und leicht löslich in Wasser.
Baryumsalz. Glänzende, dünne, rhombische Blättchen. Ohne Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem Wasser.	Zerfliessliche Nadeln.	Concentrisch gruppirte Prismen. Ein Molekül Krystallwasser. Leicht löslich in kaltem Wasser.
Cadmiumsalz. Lange, platte Prismen.	—	Concentrisch gruppirte Nadeln.
Silbersalz. Glänzende Blättchen.	Kugelige, krystallinische Warzen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.	—
Bleisalz. Dünne, rhombische Blättchen. Kann aus Wasser umkrystallisirt werden.	Käsiger Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser.	Amorpher Niederschlag, zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der neuen Bromzimmt-säure gegen concentrirte Lösungen von Alkalien. Während die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromzimmt-säuren sich ohne Zersetzung in kaltem, concentrirtem

Ammoniak oder Kalilauge auflösen, wird die neue Säure momentan in ein indifferentes in Wasser unlösliches Oel zersetzt.

Aus Gründen, die in der nächstfolgenden Abhandlung besprochen werden, schlagen wir vor, die jetzt  $\beta$ -Säure genannte Verbindung als Allo-alphabromzimmtsäure (verkürzt etwa  $\alpha\lambda. \alpha$ -) und die neue Säure als  $\beta$ -Bromzimmtsäure zu bezeichnen. Dass das Brom wirklich die  $\beta$ -Stellung einnimmt, ist sehr wahrscheinlich, da in allen bisher bekannten ähnlichen Fällen bei der Addition von Bromwasserstoffsäure zu einer ungesättigten Säure immer eine  $\beta$ -Halogensäure entsteht.

Wie oben bemerkt worden ist, entsteht neben der neuen Bromzimmtsäure eine zweite Säure, die sich davon durch grössere Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. Diese Säure ist der  $\alpha\lambda. \alpha$ -Bromzimmtsäure sehr ähnlich, allein sie scheint sich in einigen Eigenschaften davon zu unterscheiden. Wir kommen hierauf in einer anderen Arbeit zurück.

Die neue Bromzimmtsäure addirt Brom sehr leicht. Zur Darstellung der daraus entstehenden Tribromhydrozimmtsäure lässt man die feingepulverte Säure in Bromdämpfen so lange stehen, bis sie die berechnete Menge an Gewicht zunimmt, oder noch vortheilhafter löst man die Säure in Chloroform und setzt die theoretische Menge Brom zu der Lösung. Man erhält auf diese Weise eine Tribromhydrozimmtsäure, die verschieden ist von den zwei schon bekannten isomeren Säuren, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

$\alpha$ -Säure	$\beta$ -Säure	Neue Säure
Schmelzpunkt: 132 <sup>o</sup>	151 <sup>o</sup>	148 <sup>o</sup>
Schmilzt unter geringer Zersetzung.	Erstarrt nach dem Schmelzen und schmilzt wieder bei 151 <sup>o</sup> .	Zersetzt sich unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Erstarrt beim Erkalten, schmilzt aber nun unter 50 <sup>o</sup> .
Glänzende, vierseitige Prismen.	Rhombische Prismen.	Tricline Prismen mit Domen.
—	—	Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heissem Chloroform und Benzol, weniger in kaltem, spärlich löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff.
Wird nicht beim Stehen mit Wasser zersetzt.	Wird nicht beim Stehen mit Wasser zersetzt.	Zersetzt sich nach kurzer Zeit beim Stehen mit Wasser in ein neutrales Oel.
Kann in heissem Wasser aufgelöst werden ohne Zersetzung.	Kann in heissem Wasser aufgelöst werden ohne Zersetzung.	Zersetzt sich sogleich in Berührung mit heissem Wasser.

Wir schlagen vor, die früher als  $\beta$ -Tribromhydrozimmtsäure bezeichnete Verbindung nunmehr Allo-alphatribromhydrozimmtsäure zu benennen.

Wie Bromwasserstoff addirt die Phenylpropionsäure Salzsäure, um, wie es scheint, eine neue Chlorzimmtsäure zu bilden. Wir beabsichtigen diese Säure zu untersuchen, sowie in der in dieser Abhandlung angedeuteten Richtung weiter zu arbeiten.

Tufts College, Mass., U. S. A.

### 286. Arthur Michael: Zur Isomerie in der Fettreihe.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Man kann aus den in den vorangehenden Abhandlungen beschriebenen Versuchen Schlüsse ziehen, die zur Beurtheilung der Isomerie der Malein- und Fumarsäure von Wichtigkeit sind.

R. Fittig<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren die zuerst von Kolbe<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Formeln der Malein- und Fumarsäure durch Versuche zu begründen versucht, indem er die leichte Additionsfähigkeit von Brom und Bromwasserstoffsäure zu der ersten Säure und Derivaten derselben, sowie bei den analogen Citra- und Itaconsäure mit der Constitution der Säuren im Zusammenhang bringen wollte. Abgesehen davon, dass viele ungesättigte Verbindungen dieselbe leichte Additionsfähigkeit zeigen, trotzdem sie analoge Constitution besitzen wie die von Fittig adoptirte Constitution der Fumarsäure, zeigte Anschütz<sup>3)</sup>, dass die Fumarsäureäther Brom ebenso leicht addiren wie irgend eine Maleinsäureverbindung. Ich habe auch einen Versuch gemacht, welcher zeigt, dass man auf jene Additionsfähigkeit kein allzu grosses Gewicht legen darf. Während das Itaconsäure-Anhydrid<sup>4)</sup> Brom mit grosser Leichtigkeit addirt, kann man das Citraconsäure-Anhydrid wochenlang mit Brom unter denselben Bedingungen stehen lassen, ohne eine Addition zu bemerken, und Fittig<sup>5)</sup> scheint jetzt die Meilly'-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 100.

<sup>2)</sup> Lehrbuch organ. Chem. 7. Aufl., II, 579.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 2282.

<sup>4)</sup> Petri, Diese Berichte XIV, 1637.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 91.