

Wir schlagen vor, die früher als β -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. Fittig¹⁾ hat vor einigen Jahren die zuerst von Kolbe²⁾ 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 Anschütz³⁾, 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-Anhydrid⁴⁾ Brom mit grosser Leichtigkeit addirt, kann man das Citraconsäure-Anhydrid wochenlang mit Brom unter denselben Bedingungen stehen lassen, ohne eine Addition zu bemerken, und Fittig⁵⁾ scheint jetzt die Meilly'-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 100.

²⁾ Lehrbuch organ. Chem. 7. Aufl., II, 579.

³⁾ Diese Berichte XII, 2282.

⁴⁾ Petri, Diese Berichte XIV, 1637.

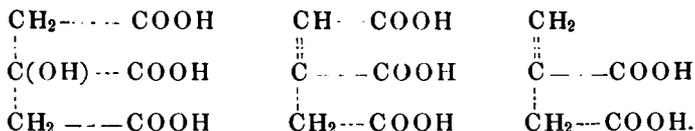
⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 91.

sche Formel der Itaconsäure angenommen zu haben, wouach jene Säure kein zweiwerthiges Kohlenstoffatom enthält. Man hätte also gerade das Gegentheil erwarten können, wenn die leichte Additionsfähigkeit mit dem Vorhandensein eines zweiwerthigen Kohlenstoffatoms in Verbindung steht.

Es ist allgemein angenommen, dass durch die Fähigkeit der Anhydridbildung die Maleinsäurederivate sich scharf von den Fumarsäurederivaten unterscheiden. Leider werden die Schlüsse, welche man aus solchen Versuchen ziehen kann, etwas beeinträchtigt, weil eine hohe Temperatur dazu nothwendig ist, und die Möglichkeit der Bildung eines Anhydrids der Fumarsäure, welches sogleich in das isomere und bei hoher Temperatur beständigere Maleinsäureanhydrid übergeht, vorhanden ist. Namentlich seit Anschütz¹⁾ die Bildung des Itaconsäureanhydrids bei der Zersetzung der Citronensäure und den glatten Uebergang desselben in Citraconsäureanhydrid beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck, bewiesen hat, kann man dies nicht abwehren. Dieser Chemiker giebt, indem er auf die leichte Anhydridbildung ein grosses Gewicht legt, der Itaconsäure die gewöhnlich für Mesaconsäure angenommene Constitution und für die Citraconsäure die Meilly'sche Itaconsäureformel. Aber es ist nicht allein die Möglichkeit einer Umlagerung vorhanden, sondern es existiren eine Anzahl organischer ungesättigter Säuren, welche sich jener Reaction ganz entziehen, da sie beim Erhitzen tiefergehende Zersetzungen erleiden. Es war also sehr wünschenswerth, dass eine Reaction aufgefunden würde, die bei niedriger Temperatur die zur Maleinsäurereihe gehörenden Verbindungen von denen der Fumarsäurereihe unterscheiden liesse. Ich glaube, dass man aus den oben angeführten Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen darf, dass jede ungesättigte Fettsäure der Maleinsäurereihe, welche beim Stehen der wässrigen Lösung des sauren Anilinsalzes oder beim kurzen Erhitzen desselben in ein Anilin übergeht, eine der Maleinsäure analoge Verbindung ist, und, wenn ein Isomeres derselben existirt, die diese Reaction nicht zeigt, man sie in die Fumarsäurereihe classificiren kann.

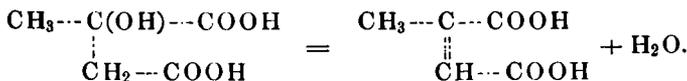
Bei der Anwendung dieses Satzes zur Ermittlung der Constitution der bis jetzt untersuchten Säuren geht man am besten von der Aconit- und Itaconsäure aus. Da die beiden Säuren die Anilinreaction zeigen, muss man sie zur Maleinsäurereihe rechnen, und eine solche Gruppierung schliesst die Annahme, dass sie ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom enthalten, aus, wie aus folgender Zusammenstellung der Formeln der Citronen-, Aconit- und Itaconsäure hervorgeht:

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1541.



Diese, die Meilly'sche Formel der Itaconsäure scheint mir die einzige bei unserer jetzigen Kenntniss mögliche Constitution, da sie wie keine andere alle bekannten Thatsachen auf einfache Weise erklärt, sowie die Beziehung zu der Aconitsäure klar hervortreten lässt.

Giebt man zu, dass diese Formeln die Aconit- und Itaconsäure repräsentiren, so wird aus einer analogen Betrachtung die Constitution der Citraconsäure klar. Sie bildet sich beim Erhitzen der Oxybrenzweinsäure¹⁾, über deren Constitution kein Zweifel obwaltet:



Ganz hiermit überein stimmt das Verhalten der Bromcitraconsäure gegen die Anilinprobe. Nimmt man die Fittig'sche Constitution der Citraconsäure an, so kann der Citradibrombrenzweinsäure nur die Con-

stitution $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{--- CH--- COOH} \\ | \\ \text{CBr}_2 \text{--- COOH} \end{array}$ zukommen, und die daraus glatt entstehende Bromcitraconsäure kann nicht ohne Annahme einer Umlagerung anders als $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{--- C--- COOH} \\ || \\ \text{CBr} \text{--- COOH} \end{array}$ aufgefasst werden. Diese

Formel, nach der Fittig'schen Auffassungsweise, repräsentirt aber eine Brommesaconsäure, allein die Säure giebt die Anilinreaction für ein Citraconsäurederivat schon beim kurzen Stehen in der Kälte und ist sicherlich nicht ein Mesaconsäurederivat. Dass sie ein Itaconsäurederivat sei, ist auch unwahrscheinlich, da keine Analogie für einen solchen Vorgang bekannt ist.

Es bleibt nun die Mesaconsäure durch eine Constitutionsformel auszudrücken, und ich glaube, dass man sie nur durch die nämliche Constitution, welche oben für die Citraconsäure gegeben wurde, — $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{--- C--- COOH} \\ || \\ \text{CH--- COOH} \end{array}$ — repräsentiren kann. Nach meiner Meinung

muss man die frühere Vorstellung, dass chemisch isomere Verbindungen durch verschiedene Structurformeln repräsentirt werden müssen, rückhaltslos aufgeben, da schon zahlreiche bekannte Thatsachen das Gegentheil zeigen. Dass die Mesa- und Citraconsäure verschieden

¹⁾ Demarcay, Compt. rend. 82, 1337.

constituirt sind, ist fast zweifellos, aber unsere jetzigen Theorien der Isomerie sind unfähig, diese Art der Isomerie zum Ausdruck zu bringen.

Es sind gerade die neuentdeckten Thatsachen über Isomerie in der Zimmtsäurereihe, welche geeignet sind, dies klar hervorzuheben, da sie überhaupt nur eine Auffassung zulassen. Geht man von der sicher begründeten Constitution der Zimmtsäure aus, so lassen sich nur zwei Bromderivate derselben denken, wenn man die jetzigen Theorien der Isomerie streng beibehält, und da alle drei Bromsäuren sich glatt bei gewöhnlicher Temperatur bilden, wird es in diesem Falle nicht gelingen, die Isomerie durch entstellte Constitutionsformeln auszudrücken. Ich habe die früher als β -Bromzimmtsäure bezeichnete Säure nunmehr Allo- α -Bromzimmtsäure genannt und schlage vor, bei ähnlichen Isomerieverhältnissen, wenn eine Substanz beim Erhitzen in das beständigere Isomere übergeht, die erste Verbindung dadurch zu bezeichnen, dass man Allo- dem Namen der beständigen Verbindung vorsetzt. Man könnte demnach die Fumarsäure als Allo-Maleinsäure bezeichnen.

Nach meiner Meinung sind neben der Malein- und Fumarsäure, der Citracon- und Mesaconsäure eine Anzahl gut bekannter Fälle der Alloisomerie bekannt. Vor allem hebe ich die schöne Untersuchung von Geuther über Chlorcrotonsäuren hervor. Man hat allerdings der β -Chlorisocrotonsäure die Formel $\text{CH}_2 = \text{CCl} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH}$ gegeben, allein der Bildung eines solchen Körpers widerspricht Alles, was man von der Abspaltung von Halogensäuren in ähnlichen Fällen kennt. Dass die beiden Säuren durch die nämliche Constitution repräsentirt werden, hat schon Friedrich¹⁾ aus seinen Versuchen schliessen zu müssen geglaubt. Da die β -Chlorcrotonsäure beim Erhitzen in die β -Chlorisocrotonsäure übergeht, so schlage ich vor, die erstgenannte Säure Allo- β -Chlorcrotonsäure zu nennen. Dass die Brommalein- und Bromfumarsäure bei der Behandlung mit Anilin denselben Körper bilden, habe ich schon hervorgehoben.

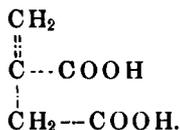
Nach C. Kolbe²⁾ entsteht die gleiche Dibrombuttersäure durch Addition von Brom zu der Croton- und Isocrotonsäure; die letzte Säure wird beim Erhitzen in die erstere übergeführt. Die als Isocrotonsäure bekannte Verbindung wird besser als Allocrotonsäure bezeichnet, da der Name Isocrotonsäure eigentlich der Methacrylsäure zugehört³⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 362.

²⁾ Journ. pr. Chem. [2] 25, 396.

³⁾ Wahrscheinlich wird entweder die α - oder die Allo- α -bromzimmtsäure bei sorgfältiger Reduction eine der Zimmtsäure isomere Verbindung geben. Die Allo- α -bromcrotonsäure habe ich wahrscheinlich früher in Händen gehabt. Aus der α -Dibrombuttersäure entsteht eine α -Bromcrotonsäure, die verschieden

Es würde hier zu weit führen, auf alle schon bekannten Fälle der Alloisomerie einzugehen, ich werde aber einige derselben hervorheben. Nach dieser Auffassung sollten der Itaconsäure und Aconitsäure isomere Allo-Verbindungen existiren. Es scheint mir, dass man in der β -Trimethylendicarbonsäure von Conrad und Guthzeit (diese Berichte XVII, 1187) wirklich die Allo-Itaconsäure besitzt; sie hat also die Constitution:



Ueberhaupt scheint es mir, dass die von Fittig und Perkin untersuchten Einwirkungen von Alkylenhalogenen auf Natriummalonsäureäther gerade zur Bildung von alloisomeren Säuren geeignet sind. Ich bin z. B. der Ansicht, dass die sogenannte Tetramethylendicarbonsäure¹⁾ und die daraus erhaltenen Derivate nichts anderes als die Allo-Allylmalonsäure und die entsprechenden Allo-Derivate derselben sind.

Es ist bis jetzt nur von der Allo-Isomerie ungesättigter Verbindungen gesprochen worden, allein die Annahme derselben bei solchen Körpern nöthigt auch die gleiche Annahme bei gesättigten Verbindungen. Nimmt man z. B. die gleiche Constitutionsformel für die Fumar- und Maleinsäure an, so werden die Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure durch die gleiche Constitution ausgedrückt. Diese Annahme ist indessen keine fernliegende, da schon bei gesättigten Verbindungen Thatsachen bekannt sind, zu deren Erklärung eine derartige Hypothese nothwendig ist. Ich hebe hier die Isomerie der Hydro- und Isohydrobenzoïne, die neulich von Otto beschriebenen isomeren

ist von der aus der α - β -Dibrombuttersäure erhaltenen Säure (Michael und Norton, Ann. Chem. Pharm. 2, 12). Später zeigten Erlenmeyer und Müller (diese Berichte XV, 491), dass auch etwas α -Bromcrotonsäure bei letzterer Reaction entsteht. Es sind dies gerade die Verhältnisse der analogen Reactionen in der Zimmtsäurereihe, und ich zweifle nicht daran, dass die jetzt als β -Bromcrotonsäure aufgefasste Verbindung wirklich die Allo- α -Säure ist. Es werden Versuche in meinem Laboratorium angestellt, zu den β - und Allo- β -bromcrotonsäuren zu gelangen, indem man Bromwasserstoffsäure zu Tetrolsäure und PCl_3Br_2 auf die Acetessigäther einwirken lässt. In der Acrylsäurereihe ist vielleicht ein Beispiel der Alloisomerie schon bekannt, da die aus Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenester entstehende β -Bromacrylsäure bei 116° schmilzt, während Bandrowski eine bei 53° schmelzende isomere β -Säure bei der Addition von Bromwasserstoffsäure zu der Propiolsäure erhalten hat. Ich gedenke diese Säuren von neuem untersuchen zu lassen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1787.

Dimethylbernsteinsäuren und die von Reimer¹⁾ aufgefundene Bildung von zwei Diphenylbernsteinsäuren hervor, die gleichzeitig bei der Reduction der Diphenylmaleinsäure entstehen. Nicht minder wichtig ist die Existenz von drei isomeren Tribromhydrozimmtsäuren.

Man könnte vielleicht glauben, dass mit der Annahme der Alloisomerie die theoretische Chemie einen Rückschritt machen würde. Es ist aber sicher, dass dem Fortschritt der Chemie nicht durch allerlei unwahrscheinliche Annahmen von Umlagerungen und Constitutionsformeln, die jetzt ohne weitere Begründung häufig gemacht werden, nur weil gut ermittelte Thatsachen nicht der jetzigen Theorie der Isomerie entsprechen, gedient wird.

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

287. Arthur Michael: Ueber die Nitrirung des Phenylhydrazins.

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

Nachdem Strecker und Römer²⁾ und E. Fischer³⁾ die Existenz von organischen Derivaten des Hydrazins bewiesen haben, kann man die Existenzfähigkeit der Urbase selbst nicht in Abrede stellen. Ich theile im Folgenden einige noch nicht vollendete Versuche mit, welche die Isolirung des Hydrazins zum Zwecke haben.

Ich habe zuerst versucht, das Nitrosobenzenyldiphenylamidin von Bernthsen⁴⁾ zu reduciren. allein es ist mir nicht gelungen, jene Verbindung zu erhalten. Nimmt man sorgfältig getrocknetes Amylnitrit, so kann man das Benzenyldiphenylamidin stundenlang damit erhitzen, ohne eine Einwirkung zu bemerken, und selbstverständlich fand in der Kälte keine Veränderung statt. Ich vermuthete, dass Bernthsen feuchtes Amylnitrit angewendet hat, da in diesem Falle das Anilin glatt in Benzanilid und Ammoniak zerfällt. Die vermuthete Nitrosoverbindung war wahrscheinlich nicht ganz reines Benzanilid.

Weit hoffnungsvoller ist eine andere Reihe von Versuchen ausgefallen. Bekanntlich wird die Amidogruppe des Anilins durch Ein-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1806.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 483.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 67.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 4.