

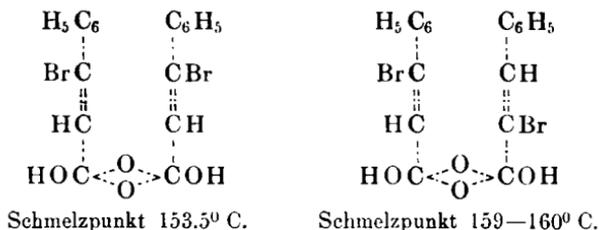
## 404. E. Erlenmeyer: Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mittheilung von A. Michael und G. M. Browne (Diese Berichte XIX, 1378) veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Die Addition von Bromwasserstoffsäure an Phenylpropionsäure habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Hans Stockmeier schon im Jahre 1882 in München ausgeführt<sup>1)</sup>.

Wir haben zunächst eine den Bromzimmtsäuren isomere Säure vom Schmelzpunkte 153.5° C. bekommen, die beim Behandeln mit Sodalösung Phenylacetylen,  $\beta$ -Bromstyrol ( $C_6H_5 \cdot CBr=CH_2$ ) und Phenylpropionsäure lieferte. Mit concentrirter Schwefelsäure und darauf mit Wasser wurden Benzoylessigsäure und Bromacetophenon erhalten. Durch Bromwasserstoffsäure in der Wärme wurde die Säure unter Bildung von Acetophenon und wenig Phenyläthylaldehyd zersetzt. Wenn aber die bei 153.5° C. schmelzende Säure in Eisessiglösung bei 0° C. mit Bromwasserstoff gesättigt wird, so entsteht eine bei 159° bis 160° C. schmelzende isomere Säure, welche beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auch Acetophenon und Phenyläthylaldehyd, den letzteren aber in grösserer Menge als die bei 153.5° C. schmelzende Säure, liefert.

Nach meiner Ansicht sind die beiden Säuren polymere Bromzimmtsäuren, die erstere halte ich für eine Combination von 2 Molekülen  $\beta$ -Bromzimmtsäure, die letztere für eine solche von 1 Molekül  $\beta$ - mit 1 Molekül  $\alpha$ -Bromzimmtsäure, wie folgende Formeln versinnlichen, die auch schon in der Dissertation des Hrn. Stockmeier angeführt sind:



Die Doppelt- $\beta$ -Bromzimmtsäure wurde unter dem Einflusse von Bromwasserstoff in die intermediäre  $\beta$ -Bromzimmtsäure- $\alpha$ -Bromzimmtsäure übergeführt.

<sup>1)</sup> In der Inaugural-Dissertation des Hrn. Hans Stockmeier (Nürnberg 1883) ist darüber berichtet; ein Exemplar dieser Dissertation habe ich am 28. Juni d. J. Hrn. A. Michael zugeschickt.

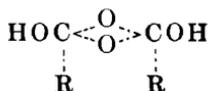
Michael und Browne haben bei der Behandlung von Phenylpropionsäure mit Bromwasserstoff zwei Säuren erhalten, von welchen sie aber nur die eine genauer beschreiben, und es scheint mir fast, dass diese die  $\beta$ -Bromzimmtsäure- $\alpha$ -Bromzimmtsäure und die nur angedeutete die Doppelt- $\beta$ -Bromzimmtsäure ist.

Ich habe bisher die Untersuchungen »über einige Derivate der Zimmtsäure«, welche ich in den Jahren 1881 und 1882 in Gemeinschaft mit Hrn. Stockmeier ausgeführt, noch in keiner Fachzeitschrift veröffentlicht, weil ich noch sehen wollte, ob es nicht möglich ist, die intermediäre Säure vollständig in die Doppelt- $\alpha$ -Bromzimmtsäure überzuführen, und ob sich nicht Bedingungen finden lassen, unter welchen sich die Doppeltsäuren in ihre einfachen Componenten spalten lassen.

Auch wollte ich das Verhalten der verschiedenen Bromzimtsäuren, besonders der intermediären bezw. der Doppelt- $\alpha$ -Säure, gegen Schwefelsäure noch genauer studiren, ob sich dabei nicht Phenylbrenztraubensäure gewinnen lässt. Da die bisher angestellten Versuche kein entscheidendes Resultat ergeben haben, so muss ich mich für heute auf die obigen kurzen Angaben beschränken, hoffe aber, bald noch weitere Mittheilungen machen zu können.

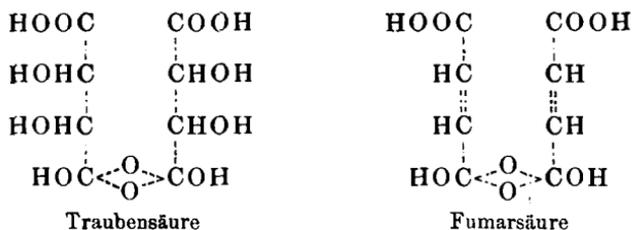
Zum Schlusse seien mir noch einige Bemerkungen in Betreff der von A. Michael angenommenen Alloisomerie gestattet <sup>1)</sup>.

Es scheint mir möglich, eine Anzahl von Isomeriefällen bei Carbonsäuren, wie auch die Bildung von sauren Salzen einbasischer Carbonsäuren mit der Annahme zu erklären, dass bei den Carbonsäuren ebenso wie bei den Aldehyden — die Carbonsäuren sind ja nichts anderes als Hydroxyaldehyde — Polymerisationen vorkommen, sowie, dass auch zwei (oder mehr) Moleküle verschiedener Säuren zu grösseren chemischen Molekülen zusammentreten können:

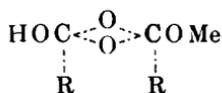


Als ich diese Annahme (Diese Berichte III, 342) zuerst machte, wies ich schon darauf hin, dass sich mit ihr sowohl die Margarinsäure, Benzoëzimmtsäure, vielleicht Elaïdinsäure, als auch die Traubensäure und vielleicht Maleïnsäure erklären oder verstehen lassen. Die Traubensäure ist gewiss ein solches Doppelmolekül aus Rechts- und Linksweinsäure, die Fumarsäure gewiss aus zwei Molekülen Maleïnsäure zusammengesetzt:

<sup>1)</sup> Vergl. auch diese Berichte XIX, 1384.



Vielleicht lässt sich mit dieser Annahme auch ein Theil der merkwürdigen Isomerien verschiedener Glieder der Acrylsäurereihe und ihrer Substitutionsproducte erklären. Ebenso lässt sich die Existenz saurer Salze einbasischer Carbonsäuren mit dieser Annahme leicht verstehen:



Es will mir scheinen, dass durch meine Annahme doch wenigstens die Möglichkeit gegeben ist, scheinbar abnorme Isomeriefälle und sonstiges scheinbar abnormes Verhalten von Carbonsäuren chemisch zu erklären, während durch die Annahme der Alloisomerie von A. Michael nur eine neue Bezeichnung eingeführt wird, die erklären soll, dass es gewisse chemische Verhältnisse giebt, welche wir nicht chemisch zu erklären im Stande sind.

Frankfurt a./M., den 7. Juli 1886.

#### 405. V. v. Richter: Notiz.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Mittheilung »über den sogenannten kritischen Druck der festen Substanzen« (Diese Berichte S. 1057) habe ich einige Bestimmungen der Dampfdrucke von Quecksilberchlorid und Jod angeführt, um damit zu bestätigen, dass die Substanzen im festen Aggregatzustande (ebenso wie im flüssigen) bestimmte, dem äusseren Druck entsprechende Siedetemperaturen besitzen. Die HH. Prof. W. Ramsay und S. Joung vom University College in Bristol benachrichtigen mich nun, dass sie schon früher (Philosophical Transactions of the Royal Society 1884, S. 37 und 431; ferner Philosophical Magazine 1886, S. 45) vollständige