

**139. C. Liebermann und W. Scholz:  
Bildung von Allozimmtsäure aus Phenylpropioisäure.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Es ist uns gelungen, in dem Bromwasserstoffadditionsproduct der Phenylpropioisäure, welches Michael<sup>1)</sup> und Browne als »neue« Bromzimmtsäure bezeichnet haben, das Bromatom zu resubstituiren, ohne gleichzeitig Wasserstoff anzulagern. Wir sind dabei, grade wie es Erlenmeyer<sup>2)</sup> von der  $\beta$ -Bromzimmtsäure<sup>3)</sup> aus geglückt ist, und zwar glatt zur Allozimmtsäure gelangt. Erlenmeyer hat das von ihm für die Resubstitution angewendete Verfahren bisher nicht angegeben. Wir erreichten unser Ziel, indem wir das Phenylpropioisäurehydrobromid, — wie wir die Bromzimmtsäure von Michael und Browne vorläufig nennen wollen — mit ihrem doppelten Gewicht Zinkfeile und ihrem zehnfachen an absolutem Alkohol 3—4 Stunden am Rückflusskühler kochten. Mittelst desselben Verfahrens lässt sich auch die  $\beta$ -Bromzimmtsäure und, wenn auch ausnehmend viel schwerer, die  $\alpha$ -Bromzimmtsäure resubstituiren, also auf ihre entsprechenden Zimmtsäuren zurückführen.

Um die aus der Resubstitution des Phenylpropioisäurehydrobromids entstandene Säure zu gewinnen, wurde die vom Zink abgossene alkoholische Lösung, welche die Säure zum Theil als Zinksalz enthält, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der Alkohol auf dem Wasserbade vollständig verjagt. Hierauf wurde die organische Säure durch Zusatz von Salzsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung aller Salzsäure mit Wasser gut durchgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine ölige Säure zurück, die alsbald strahlig krystallinisch erstarrte, bei 57° schmolz und chlorfrei war. Sie schien uns neben der Allo- auch Isozimmtsäure zu enthalten, doch wollen wir diesen Punkt noch weiter mit mehr Musse studiren. Für diesmal haben wir die Säure sofort mittels der üblichen Reinigungsmethoden für Allozimmtsäure, nämlich 1) Ueberführung in das leicht lösliche Kalksalz, 2) Lösen und Auskrystallisiren der Säure aus Ligroin, 3) Ueberführung derselben in das charakteristische, bei 83° schmelzende Ani-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1378 und XX, 552; s. a. Stockmeier (Dissertation 1883).

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3130.

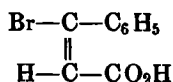
<sup>3)</sup>  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromzimmtsäure bezeichnen hier die von Glaser (Ann. Chem. Pharm. 143, 330) so benannten, durch Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoffsäure aus Zimmtsäuredibromid entstehenden Verbindungen.

linsalz<sup>1)</sup> und 4) Wiederzerlegung dieses Salzes weiter gereinigt. Die so erhaltene Säure schmolz scharf bei 68° und besass alle Kennzeichen der Allozimmtsäure. Zimmtsäure war bei der Resubstitution des Phenylpropiolsäurehydrobromids höchstens in Spuren entstanden. Die Ausbeute an Allozimmtsäure war fast quantitativ (95 pCt.).

Die Analyse der Allozimmtsäure ergab:

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
C	72.87	72.96 pCt.
H	5.41	5.42 »

Das als Ausgangspunkt benutzte Phenylpropiolsäurehydrobromid reducirt in kalter Sodalösung Kaliumpermanganat ohne Bildung von Bittermandelöl und muss daher, einer zuerst von Erlenmeyer (loc. cit.) benutzten Schlussfolgerung gemäss, das Brom an dem β-Kohlenstoff haben. Hiernach und mit Bezug auf seine Bildungsweise aus Phenylpropiolsäure, kann es daher nur die sterische Formel



besitzen.

Der Schluss auf die sterische Formel der Allozimmtsäure liegt hiernach nahe. Wir möchten denselben aber erst im Zusammenhang mit weiteren Versuchen über das Verhalten des zweiten Bromwasserstoffsäureadditionsproductes, welches Michael und Browne von der Phenylpropiolsäure erhalten haben wollen, ziehen. Allerdings haben wir dieses letztere Additionsproduct, welches auch Michael und Browne nur in geringer Menge erhielten, bisher mit Sicherheit überhaupt nicht in reinem Zustande fassen können, sodass seine Bildung vielleicht von besonderen Reactionsverhältnissen abhängt.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Dasselbe dient zur Trennung resp. Unterscheidung der Allozimmtsäure von der Hydrozimmtsäure, die aus Benzollösung durch Anilin nicht gefällt wird. Phenylpropiolsäure giebt dagegen aus Benzollösung ein sogar noch schwerer, als allozimmtsäures Anilin, lösliches Anilinsalz.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C	75.68	75.31 pCt.
H	5.57	5.44 »
N	6.19	5.86 »

Die aus demselben freigemachte Phenylpropiolsäure schmilzt aber im Gegensatz zur Allozimmtsäure erst bei 136°.