

den Schmelzpunkt der Furfuracrylsäure 141° kam. Der durch theilweise Benzolverdunstung erhaltene 2. Anschluss betrug gleichfalls 0.45 g und schmolz von 82—92°. Er liess sich nicht durch einmaliges Umkrystallisiren wohl aber mittels Durchführens durch das Piperidinsalz zu einem sehr beträchtlichen Theile in reine Allosäure 103° überführen. Die letzten Mutterlaugen endlich gaben noch gut aussehende farblose krystallinische Nadelchen, welche bei 82—86° schmolzen. Da diese füglich nur aus Allosäure und, gemäss der grossen gleich anfangs ausgefallenen Menge Furfuracrylsäure, wenig dieser letzteren bestehen konnten, scheint mir der Schluss gerechtfertigt, dass nur die Säure 103° ein völlig reines Individuum, die niedrig schmelzende Allosäure aber eine Mischung mit wenig Furfuracrylsäure oder kleinen Mengen einer Doppelverbindung beider ist.

Noch bevor ich die Allosäure 103° aufgefunden hatte, hatte Herr Prof. Stohmann die Güte, einige physikalische Constanten der Allosäure (82—86°) im Vergleich zur Furfuracrylsäure bestimmen zu lassen, welche ich hier anführe, weil sie, wenn sie auch nach Obigem eine kleine Aenderung für die Säure 103° erfahren dürften, doch deutlich wieder den Unterschied der beiden Stereoisomeren — wie Zimmtsäure zur Allozimmtsäure — zeigen:

	Wärmewerth.	Elektr. Leitvermögen 100 K ¹⁾
Furfuracrylsäure	757.3 Cal.	0.00325
Allofurfuracrylsäure (82—86°)	761.6 »	0.00782

Allofurfuracrylsäure habe ich bisher nur aus der Furfuralmalonsäure erhalten; bei der Synthese der Furfuracrylsäure aus Furfurol mit Essigsäureanhydrid²⁾ entsteht keine Allosäure.

Organisches Laborat. der technischen Hochschule zu Berlin.

35. C. Liebermann: Zur Constitution der Phenylmonobromacrylsäuren (Bromzimmtsäuren).

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Von Phenylmonobromacrylsäuren sind z. Z. drei gut bekannt, nämlich die Glaser'sche sogen. α - und β -Bromzimmtsäure, für welche beide Erlenmeyer die Stellung des Broms am α -Kohlenstoff nachgewiesen hat, und das von Michael und Browne³⁾ durch Bromwasserstoffaddition an Phenylpropionsäure erhaltene Phenylpropionsäurehydrobromid (Schmp. 153.5°), welches das Brom am β -Kohlenstoff hat. Ein viertes Isomeres, welches nach Michael und Browne

¹⁾ Von Hrn. Dr. Paul im Laboratorium des Hrn Prof. Ostwald bestimmt.

²⁾ Diese Berichte 10, 357. ³⁾ Diese Berichte 19, 1378; 20, 552.

gleichzeitig mit letzterer Verbindung aus Phenylpropionsäure und Bromwasserstoff in kleiner Menge entstehen soll, aber von Scholz und mir¹⁾ nicht sicher wieder aufgefunden werden konnte, ist, da Michael und Browne auch inzwischen nichts weiter darüber haben hören lassen, wohl vorläufig aus der Liste dieser Isomeren zu streichen. Auch die Erlenmeyer²⁾-Stockmeier'sche Säure, vom Schmp. 159 bis 160°, kann noch nicht als sicher verschieden von dem obigen Phenylpropionsäurehydrobromid angesehen werden³⁾.

Für Glaser's β -Bromzimmtsäure hat Erlenmeyer sen.⁴⁾, veranlasst durch ihre Umlagerung in Glaser's sogen. α -Säure, die Zugehörigkeit zur Allo-(iso)-zimmtsäure vermuthet und durch Resubstitution des Broms durch Wasserstoff bewiesen. Bald darauf haben Scholz und ich¹⁾ die gleiche Zugehörigkeit zur Allozimmtsäure für das Phenylpropionsäurehydrobromid kennen gelehrt.

Es fehlt daher für die Kenntniss der sterischen Constitution der sicher bekannten Monobromzimmtsäuren nur noch der directe Nachweis der Grundform für die Glaser'sche α -Bromzimmtsäure, als welche Erlenmeyer die Zimmtsäure bereits vermuthet hat.

Zwar hat sich Hr. Erlenmeyer diesen Versuch vorbehalten, und ich hatte daher meine eigenen Versuche nach dieser Richtung zurückgehalten; da aber seitdem 3 Jahre verflossen sind, so halte ich mich für berechtigt, meine früheren und neueren Erfahrungen hierüber jetzt mitzutheilen, um dies Kapitel zum Abschluss zu bringen.

Die zu den Versuchen benutzte Glaser'sche sogen. α -Bromzimmtsäure war theils nach Glaser's Vorschrift⁵⁾ dargestellt, und durch das Ammonsalz⁶⁾ gereinigt, theils als Zerfallsproduct des Allozimmtsäuredibromids⁷⁾ gewonnen worden. Sie schmolz bei 131 bis 132° und war analysenrein.

Die Resubstitution des Broms durch Wasserstoff, durch Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit Zinkfeile, vollzieht sich bei dieser Säure weitaus schwerer als bei ihren Isomeren⁸⁾. Vierstündiges Kochen genügte zu ihrer vollkommenen Entbromung nicht. Auch als nach Verjagen des Alkohols die Säure aus ihrem Zinksalz wieder frei gemacht, und von Neuem 4 Stunden mit Alkohol und Zinkfeile be-

¹⁾ Diese Berichte 25, 552.

²⁾ Diese Berichte 19, 1936.

³⁾ Der Schmelzpunkt 159—160° kommt nach meiner Erfahrung der reinen Säure vom Schmelzpunkt 153.5° zu.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 3130.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 143, 330.

⁶⁾ Für diese Reinigung dürfen die wässrig-ammoniakalischen Lösungen nicht zu verdünnt sein, da sonst die Krystallisation des Ammonsalzes zu langsam, oft erst andern Tags, erfolgt. Auch von Zimmtsäure lässt sich die sogen. α -Bromzimmtsäure auf diesem Wege trennen.

⁷⁾ Diese Berichte 27, 2043.

⁸⁾ Diese Berichte 25, 950.

handelt wurde, enthielt die entstandene Säure noch 6 pCt. Brom. Bromfrei erhielt man die Säure erst bei einer dritten gleichen Behandlung; am besten lässt man das Kochen jedesmal 5 Stunden andauern.

Infolge dieser mehrfachen Behandlung konnte die Ausbeute nicht mehr ganz quantitativ gehalten werden, indess ergaben sich doch noch 80 pCt. vom Theoretischen an entbromter Säure, welche sich als vollkommen reine Zimmtsäure ihren Eigenschaften und der Analyse nach erwies.

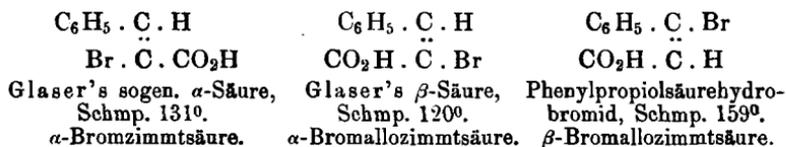
Analyse: Ber. für $C_9H_8O_2$.

Procente: C 72.97, H 5.41.

Gef. » » 73.04, » 5.56.

Hierbei könnte es allerdings zunächst zweifelhaft erscheinen, ob bei diesem Versuch nicht auch Allozimmtsäure entstanden, aber bei der längeren Dauer der Resubstitution, wobei kleine Mengen Bromzinks entstehen, durch letzteres in Zimmtsäure umgelagert worden sei. Diese Annahme hat aber deshalb keine Wahrscheinlichkeit für sich, weil schon nach dem ersten 5stündigen Kochen, wobei doch die Hauptreaction vorüber ist, sich neben der bromhaltigen Säure und Zimmtsäure keine Allozimmtsäure vorfand. Auch lehrt der frühere Versuch von Scholz und mir am Phenylpropionsäurehydrobromid unter denselben Reactionsbedingungen, dass Allozimmtsäure diese Reaction wenigstens der Hauptsache nach aushält.

Man ist daher wohl berechtigt zu schliessen, dass Glaser's sogen. α -Bromzimmtsäure eine substituirte Zimmtsäure ist. Danach ergeben sich für die drei Bromzimmtsäuren die folgenden sterischen Formeln und Benennungen:



Die sterischen Formeln geben im vorliegenden Fall den Charakter, namentlich der beiden erstgenannten Säuren, sehr gut wieder. Nicht allein bezüglich der schon von Erlenmeyer hervorgehobenen Umlagerungsfähigkeit der α -Bromallozimmtsäure in α -Bromzimmtsäure, und der von Roser und Haseloff¹⁾ bereits erwähnten Ueberführbarkeit der Glaser'schen β -Säure (α -Bromallozimmtsäure) in ein Indonaphtenderivat, zu welcher Reaction die α -Bromzimmtsäure unfähig ist, sondern auch bezüglich der physikalischen Eigenschaften der beiden Stereoisomeren, des höheren Schmelzpunkts und der geringeren

¹⁾ Diese Berichte 20, 1577. Auch Roser und Haseloff deuten schon, wenn auch etwas dunkel, auf die sterische Verschiedenheit der beiden Säuren hin.

Löslichkeit der Säure wie des Ammon- und Baryumsalzes beim Zimmtsäure- gegenüber dem Allozimmtsäureabkömmling.

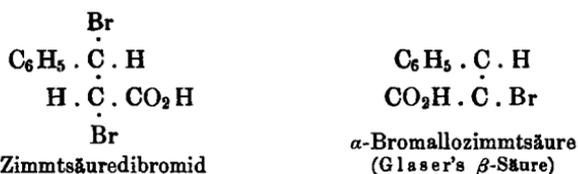
Auch die reichliche Bildung von α -Bromzimmtsäure aus der freiwilligen Zersetzung von Allozimmtsäuredibromid lässt sich sehr gut unter Zugrundelegung der von Wislicenus entwickelten sterischen Anschauungen verstehen. Denn das Allozimmtsäuredibromid kann leicht durch einmalige Drehung und darauffolgende Bromwasserstoff- abspaltung in



Allozimmtsäuredibromid

α -Bromzimmtsäure

α -Bromzimmtsäure übergehen. In der nämlichen Weise ist die Bildung von Glaser's β -Säure aus



Zimmtsäuredibromid

α -Bromallozimmtsäure
(Glaser's β -Säure)

leicht verständlich. Dagegen stösst man, bei Zugrundelegung der Anschauungen von Wislicenus, doch auch hier auf Schwierigkeiten. Die Bildung von Glaser's α -Säure (α -Bromzimmtsäure) aus Zimmtsäuredibromid lässt sich dann nur durch eine Umlagerung oder eine Abspaltung von Bromwasserstoff aus einer unbegünstigten Lage — was ziemlich auf dasselbe hinauskommt — erklären.

36. C. Liebermann: Ueber α - und β -Isatropasäure.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Seitdem ich nachgewiesen habe¹⁾, dass die verschiedenen Truxillsäuren unter sich raumisomere Dizimmtsäuren sind, ist es mir sehr wahrscheinlich geworden, dass auch die den Truxillsäuren so ähnlichen, dimolecularen Atropasäuren, welche Fittig²⁾ als α - und β -Isatropasäure beschrieben hat, in dem gleichen Verhältniss der Raumisomerie zu einander stehen. Fittig schreibt auch bereits den beiden isomeren Isatropasäuren ein und dieselbe Formel zu, ohne derselben indessen damals (1880), wo die sterischen Verhältnisse noch wenig

¹⁾ Diese Berichte 22, 2253 u. 23, 2516.

²⁾ Ann. d. Chem. 206, 34.