

## 542. Arthur Michael: Zur Kenntniss der drei stereomeren Zimmtsäuren.

(Eingegangen am 25. October 1901.)

Nachdem erkannt war, dass die Abspaltung von Bromwasserstoff aus Zimmtsäuredibromid zur Bildung von zwei stereomeren  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren<sup>1)</sup> führte, wurde versucht, durch Reduction derselben zur Allozimmtsäure zu gelangen, indessen wurde nur die Zimmtsäure erhalten<sup>2)</sup>. Einige Jahre später glückte es C. Liebermann<sup>3)</sup>, die Isozimmtsäure bei der Verarbeitung von Cocainrückständen zu isoliren; bald darauf gelang es ihm, noch eine andere Modification der Zimmtsäure daraus zu gewinnen. Nach den Untersuchungen von Liebermann »besteht der Hauptunterschied zwischen Allo- und Isozimmtsäure, ausser in der Schmelzpunktsdifferenz von 11° und der verschiedenen Löslichkeit in kaltem Ligroin, in der verschiedenen Krystallform«<sup>4)</sup>. Bei den späteren Bearbeitungen von Cocainrückständen ist es diesem Chemiker nicht wieder gelungen, die Isozimmtsäure zu erhalten; inzwischen hatte aber Erlenmeyer sen.<sup>5)</sup> die Reduction von Allo- $\alpha$ -Bromzimmtsäure in neutraler Lösung ausgeführt, bei welcher neben Zimmtsäure, je nach den Bedingungen, entweder Allozimmtsäure oder eine niedriger schmelzende Säure (Schmp. 38–46°) erhalten wurde. Die letztere Verbindung, obwohl der Isozimmtsäure sehr ähnlich, besass nicht nur eine durchaus verschiedene Krystallform, sondern war viel unbeständiger und stellte nach der Meinung des Entdeckers eine vierte Modification der Zimmtsäure dar. Ein wichtiger Schritt war es,<sup>6)</sup> als Liebermann und Scholz<sup>6)</sup> nachwiesen, dass die bei 159° schmelzende  $\beta$ -Bromallozimmtsäure bei gleicher Behandlung etwa 95 pCt. der Theorie an Allozimmtsäure liefert; während Erlenmeyer sen.<sup>7)</sup>, welcher scheinbar nur einen Versuch ausführte, aus den Schmelzpunkten der gewonnenen Producte schloss, dass sich dabei nur Zimmtsäure und keine Isozimmtsäure bildet. Die gegenwärtig allgemein angenommene Ansicht über die Frage der Existenz von mehr als zwei stereomeren Zimmtsäuren kommt in folgendem Ausspruch Liebermann's<sup>8)</sup> gut zum Ausdruck. »Er (Erlenmeyer) sei geneigt, die Isozimmtsäure für eine dimorphe, sehr labile Form der Allozimmtsäure anzusehen. Ich bemerke vorgreifend, dass auch mir diese Anschauung sich mehr und mehr aufdrängt«.

<sup>1)</sup> Michael und Browne, diese Berichte 19, 1378 [1886]; 20, 550 [1887].

<sup>2)</sup> Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 357; 38, 17.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 141 [1890].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 1104 [1891].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 287, 1.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 25, 950 [1892].

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. 287, 21.

<sup>8)</sup> Diese Berichte 24, 1103 [1891].

Bei der experimentellen Aufnahme dieser Frage handelte es sich zunächst um eine synthetische Darstellungsweise der Isozimmtsäure; nach sorgfältigem Durcharbeiten des Gebietes zeigte es sich, dass die weitaus einfachste und ergiebigste Methode sich in der Reduction der bei 159° schmelzenden  $\beta$ -Bromallozimmtsäure bietet, da das Product bei gut geleiteten Operationen, neben wenig Zimmtsäure, aus etwa drei Viertheilen Allo- und einem Viertheil Iso-Zimmtsäure besteht. Die Isolirung der Zimmtsäure aus diesem Gemisch gelingt leicht nach Liebermann vermittelt der Calciumsalze; bedeutend grössere Schwierigkeit machte die Reindarstellung der Isozimmtsäure. Nach vielen fruchtlosen Versuchen, die Trennung von Iso- und Allo Zimmtsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln zu bewirken — wobei hervorgehoben sei, dass es allerdings leicht gelingt, die schwerer lösliche Allosäure rein auf diese Weise zu isoliren —, haben wir uns überzeugt, dass die von Liebermann benutzte Methode unmöglich zur Isolirung einer reinen Isozimmtsäure führen kann. Wir versuchten nun die Trennung auf Grund der Verschiedenheit in den Löslichkeitsverhältnissen bei den Salzen, und es zeigte sich, dass man vermöge der stark aus einander gehenden Löslichkeitsverhältnisse der Baryumsalze in Methylalkohol eine völlige Trennung leicht erreichen kann. Es werden an dieser Stelle die namhaften Unterschiede in den Eigenschaften der Säuren und ihrer Salze zusammengefasst:

Isozimmtsäure.	Allozimmtsäure.
Schmelzpunkt 36–37°.	Schmelzpunkt 68°.
Nicht unbedeutend löslicher in den meisten Lösungsmitteln.	—
Baryumsalz: Dünne Platten, mit 2 Mol. Krystallwasser, die in etwa 0.3 Th. Methylalkohol und 4 Th. Aceton löslich sind.	Federartige Krystallgruppen, mit 3 Mol. Wasser, die in 38 Th. Methylalkohol und in 124 Th. Aceton löslich sind.
Calciumsalz: 2 Mol. Wasser, in 5 Th. Aceton löslich.	3 Mol. Wasser, in 50 Th. Aceton löslich.
Strontiumsalz: 2 Mol. Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse liegen nicht weit aus einander.	3 Mol. Wasser.
Cadmiumsalz: Wasserfrei; in 178 Th. Wasser bei 20° löslich.	2 Mol. Wasser; in 1010 Th. Wasser bei 20° löslich.
Mangansalz: 3 Mol. Wasser; löslich in kaltem Wasser.	2 Mol. Wasser; schwer löslich, selbst in heissem Wasser.

Es geht aus dieser Tabelle unverkennbar hervor, dass die Isozimmtsäure als ein selbstständiges chemisches Individuum aufzufassen ist. Die stereomeren Zimmtsäuren treten daher in drei scharf charakterisirten Stufen auf, und obwohl die Isosäure diejenige darstellt, die

gegen Wärme am wenigsten stabil ist, kann man sie doch wiederholt zum Schmelzen bringen, ohne dass eine merkliche Umwandlung in Allosäure vor sich geht<sup>1)</sup>. Namentlich zeigt sich aber die Isosäure in der Form von Salzen als beständig gegen Wärme, denn diese lassen sich längere Zeit über 100° erhitzen, ohne dass sich eine Umlagerung vollzieht.

Das Reductionsproduct der bei 120° schmelzenden Allo- $\alpha$ -Bromzimmtsäure wurde nach derselben Methode untersucht, und auch bei dieser Reaction bildete sich stets ein Gemisch der drei Zimmtsäuren. Man kann die Isozimmtsäure zwar aus dem Product rein gewinnen; doch ist dieser Weg zu ihrer Darstellung nicht empfehlenswerth, da die Isosäure nicht nur in untergeordneter Menge auftritt, sondern der Verlauf der Reaction auch weit mehr als bei der  $\beta$ -Bromallozimmtsäure von kleinen Aenderungen abhängig ist. Das Studium der so erhaltenen Isozimmtsäure zeigte, dass sie in jeder Beziehung mit der oben beschriebenen Säure identisch ist; der Säure kommt daher in reinem Zustande eine bedeutend grössere Stabilität zu als aus den Erlenmeyer'schen Angaben hervorgeht.

Es schien von Interesse, auch die anderen  $\beta$ -Halogenzimmtsäuren der Erlenmeyer'schen Reduction zu unterziehen, worüber eine Reihe von Versuchen angestellt wurde. Aus der bei 134° schmelzenden  $\beta$ -Bromzimmtsäure entsteht nur die gewöhnliche Zimmtsäure, ebenso aus der höher schmelzenden (142°)  $\beta$ -Chlorzimmtsäure. Die Thatsache, dass nach Ersatz von Brom durch Chlor die Bildung von Iso- und Allo-Zimmtsäure nicht eintritt, konnte vielleicht mit der schwierigeren Reducirbarkeit der gechlorten Säure in Verbindung stehen und veranlasste uns, die Reaction bei der entsprechenden  $\beta$ -Jodzimmtsäure auszuführen. Bei der Addition von Jodwasserstoff zu Phenylpropionsäure entstehen gleichzeitig zwei stereomere Jodzimmtsäuren; es zeigte sich indessen, dass die Reduction derselben nur zur Bildung der Zimmtsäure führt. Man kann daher den Schluss kaum abweisen, dass aus irgend einem, noch unbekanntem Grunde die Entstehung von Iso- und Allo-Zimmtsäure von dem Vorhandensein von Brom abhängig ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Wir können der Thatsache, dass Isozimmtsäure langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur in Allozimmtsäure übergeht, keine Bedeutung als Zeugniß gegen die chemische Selbstständigkeit derselben zumessen.

<sup>2)</sup> Es können dies thermische Gründe sein: denn die Iso- und Allo-Zimmtsäure sind gegen die bei der Reaction freiwerdende Wärme sehr empfindlich, und die Nichtentstehung derselben aus der höher schmelzenden  $\beta$ -Jodzimmtsäure ist vielleicht auf die leichtere Reducirbarkeit derselben zurückzuführen dadurch, dass die Reactionswärme schneller entwickelt wird; während dies bei der  $\beta$ -Chlorsäure längere Zeit dauert.

Nach den erfolglosen Versuchen von J. Wislicenus<sup>1)</sup>, die Configurationsverhältnisse der Zimmtsäurederivate festzustellen, haben Liebermann und Plöchl und Mayer diese Aufgabe weiter verfolgt. Indem ersterer Chemiker die Wislicenus'schen Ansichten über den stereochemischen Verlauf beim Uebergang von Acetylen- zu Aethylen-Derivaten auf die Bildung der bei 159° schmelzenden  $\beta$ -Bromallozimmtsäure in Anwendung brachte, schloss er, dass diese, und daher auch die daraus entstehende Allozimmtsäure, plansymmetrisch sein müsse<sup>2)</sup>. In Uebereinstimmung mit dieser Annahme fand Liebermann<sup>3)</sup>, dass durch Condensation ein Truxon leichter aus der Allo- als aus der Zimmtsäure gebildet wird. Bald darauf<sup>4)</sup> wurde aber die überraschende Entdeckung gemacht, dass die Zimmtsäure, im Dunkeln mit Chlor behandelt, nicht das längst bekannte Zimmtsäuredichlorid liefert, sondern dass sich in nahezu quantitativer Menge ein zunächst flüssiges Zimmtsäuredichlorid bildet, welches beim Stehen fest wurde und sich als durchaus verschieden von dem alten, höherschmelzenden Dichlorid zeigte. Liebermann<sup>5)</sup> vermuthete, dass dieses isomere Zimmtsäuredichlorid mit dem flüssigen Product. das neben dem gewöhnlichen Dichlorid in kleiner Menge bei der Einwirkung von Chlor auf Allozimmtsäure entsteht, identisch ist; obwohl er<sup>6)</sup> nun letztere Addition auch im Dunkeln ausführte, gelang es ihm weder, das auch diesmal untergeordnet auftretende, flüssige Dichlorid im festen Zustande zu erhalten, noch die Identität der Producte nachzuweisen.

Nach Plöchl und Mayer<sup>1)</sup> ist die aus dem höher schmelzenden, gewöhnlichen Zimmtsäureäthylesterdibromid gewonnene Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121°<sup>8)</sup> leicht in optisch active Componenten spaltbar, während die durch Oxydation von Zimmtsäure gewonnene, bei 141° schmelzende, stereomere Säure<sup>9)</sup> nicht zerlegt werden konnte. Da sich die Zimmtsäure in dieser Beziehung analog der Maleinsäure verhält, wurde derselben eine maleinoïde Configuration zugeschrieben. Wenn die optischen Beziehungen, die bei den stereomeren Zimmtsäuredibromiden herrschen, auch bei den Phenylglycerinsäuren sich wiederfinden, so muss indess auch die bei 141° schmelzende Säure spaltbar sein; denn die beiden stereomeren Zimmtsäuredibromide sind

<sup>1)</sup> Räumliche Anordnung u. s. w. 47 und 79 (nachträgliche Anmerkung XII). Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 15; 46, 400. †

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 951 [1892]; 28, 136 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2095 [1898].

<sup>4)</sup> Liebermann und Finkenbeiner, diese Berichte 28, 2235 [1895].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 2239 [1895]. <sup>6)</sup> Diese Berichte 28, 2241 [1895]. †

<sup>7)</sup> Diese Berichte 30, 1600 [1897].

<sup>8)</sup> Anschütz und Kinnicutt, diese Berichte 12, 537 [1879].

<sup>9)</sup> Fittig und Ruer, Ann. d. Chem. 268, 27.

in active Componenten zerlegt worden<sup>1)</sup>. Jedenfalls erschien es von Wichtigkeit, die Beziehungen zwischen den Zimmtsäuren und Phenylglycerinsäuren weiter zu verfolgen, und namentlich festzustellen, welches von den stereomeren Zimmtsäuredibromiden das eigentliche Additionsproduct der Zimmtsäure darstellt.

Zunächst wiesen wir nach, dass die Allozimmtsäure durch Permanganatoxydation in die bei 121° schmelzende, optisch spaltbare Phenylglycerinsäure übergeht. Liebermann<sup>2)</sup> versuchte vergebens, die Bildung eines dem »isomeren Dichloride« entsprechenden Dibromides bei der Einwirkung von Brom auf Zimmtsäure nachzuweisen. Uns gelang es, dessen Entstehung zu constatiren, dasselbe tritt aber nur untergeordnet auf; geht man indessen von den Zimmtsäurealkylestern aus und bewirkt die Bromaddition im Dunkeln, so bildet sich ein Gemisch von stereomeren Dibromiden, das mehr als zur Hälfte aus dem niedriger schmelzenden Isomeren bestehen kann. Bei Anwendung von Zimmtsäuremethylester wird ein bei 50—52° schmelzendes Dibromid gewonnen, welches sich mit dem früher von Liebermann<sup>3)</sup> aus Allozimmtsäuremethylester und Brom erhaltenen Product als identisch erwies. Leider gelang es uns nicht, das niedrig schmelzende Aethylesterdibromid in die bei 141° schmelzende Phenylglycerinsäure überzuführen; denn dasselbe konnte nur durch mehrtägiges Erhitzen mit Silberbenzoat in das entsprechende Benzoat übergeführt werden, wobei eine Umlagerung vor sich ging und die gleiche Verbindung wie aus dem stabileren Dibromid entstand.

Wir begegnen daher bei der Zimmtsäure einem höchst merkwürdigen Verhältniss; denn sie zeigt der Allozimmtsäure gegenüber auf die bestimmteste Weise jene Gruppe von physikalischen Eigenschaften und jene Stabilität gegen Hitze und Mineralsäuren, die man bisher in dem Begriff fumaroid zusammenfasste, und doch zeigt sobald die Zimmtsäure einer Halogenaddition unterliegt, das Resultat ebenso unverkennbar, dass es sich um eine Verbindung handelt, die sich in dieser Beziehung einem maleinoiden Derivat anschliesst. Es geht aus dieser Untersuchung hervor, welche unsichere Bedeutung den Begriffen »maleinoid« und »fumaroid« zukommt; wenn man diese Namen in Zukunft überhaupt gebrauchen will, so wird ein strenges Auseinanderhalten derselben vom physikalischen und chemischen Standpunkt aus nöthig sein, und die physikalischen Eigenschaften eines Stereomeren dürften höchstens zur Bestätigung der chemischen Einreihung in Betracht kommen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Meyer, diese Berichte 25, 3122 [1892]; Liebermann, diese Berichte 26, 246, 1664 [1893] u. 27, 2041 [1894]; Hirsch, diese Berichte 27, 888 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2240 [1895]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2039 [1894].

<sup>4)</sup> Es wurde allerdings schon früher erkannt (Michael, Journ. für prakt. Chem. [27] 52, 346, Regeln VI und VII, 348, Regel XVII), dass eine strenge,

Da die niedriger schmelzenden Stereoisomeren die eigentlichen Halogenadditionsproducte der Zimmtsäure darstellen, so kommen durch die jetzt angewandten Namen der Additionsproducte nicht die richtigen chemischen Beziehungen zum Ausdruck. Es haben sich aber diese Namen schon in der Literatur eingebürgert, und sie mögen daher beibehalten, aber in dem Sinne gedeutet werden, dass man durch die Vorsilbe »Allo« bei den Additionsproducten nicht die Beziehung zur Allozimmtsäure, sondern das Vorliegen des gegen chemische Einflüsse labileren Stereoisomeren ausdrückt; eine Bezeichnungsweise, welche den Vortheil besitzt, dass die Labilität des Körpers zum Ausdruck kommt, ohne dass über die chemischen Verhältnisse Unrichtiges ausgesagt wird<sup>1)</sup>. Man kann dies in der Schreibweise erkennen lassen, indem man nicht wie bisher »Allozimmtsäuredibromid«, sondern »Allo-Zimmtsäuredibromid« oder noch besser »Zimmtsäure-Allo-dibromid« schreibt. Bedenkt man, dass das flüssige Dichlorid nur in geringer Ausbeute aus Allozimmtsäure gewonnen wird und, dass Allozimmtsäure in Zimmtsäure chemisch leicht verwandelt wird, so liegt die Vermuthung nahe, dass das flüssige Dichlorid nicht direct aus der Allo-säure, sondern aus dem vorher in Zimmtsäure umgewandelten Antheile entsteht. Jedenfalls ist jetzt kaum daran zu zweifeln, dass dieses flüssige Dichlorid nichts anderes als nicht ganz reines Zimmtsäure-Allo-dichlorid vom Schmp. 84° darstellt.

Die Auffassung der Zimmtsäure als fumaröides Derivat gestattet, eine auffallende Differenz in dem Verhalten von Phenylpropion-säure im Vergleich zu den Acetylen-carbonsäuren der Fettreihe zu erklären. Es ist schon früher<sup>2)</sup> bewiesen worden, dass sich durch Addi-

allgemeine Eintheilung von Stereoisomeren auf Grund der Beständigkeit und physikalischen Eigenschaften nicht durchführbar ist. In Betreff der dort angegebenen Regeln ist nach den Ergebnissen dieser Untersuchung nun II völlig zu verwerfen und durch folgenden Satz zu ersetzen:

II. Die physikalischen Eigenschaften von ungesättigten Stereoisomeren stellen Functionen der an ungesättigte Kohlenstoffatome gebundenen Atome und Radicale dar, und es existirt keine allgemein gültige Beziehung zwischen diesen Eigenschaften und der chemischen Einreihung der Stereoisomeren.

Bei den Regeln III, IV, XI, XIII und XV müssen die Bezeichnungen »maleinoide« und »fumaröide« wegfallen, und XIV ist auf Fettderivate zu beschränken.

<sup>1)</sup> Damit fällt der frühere Vorschlag (diese Berichte 19, 1384 [1886]), dass man die Unbeständigkeit von Stereoisomeren gegen Hitze auf diese Weise zum Ausdruck bringen soll. Uebrigens kommt es bis jetzt nur bei den  $\beta$ -Halogensäuren vor, dass die chemische Beständigkeit und Stabilität gegen Wärme sich nicht überdecken.

<sup>2)</sup> Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 46, 222; 52, 308 und 365.

tion von Bromwasserstoff zur Tetrolsäure oder Acetylendicarbonsäure direct fumaroide  $\beta$ -Bromsäuren bilden, dagegen schien es wegen der fast ausschliesslichen Bildung der bei 159° schmelzenden  $\beta$ -Bromallozimmtsäure früher, als ob der stereochemische Verlauf dieser Addition in der aromatischen anders als in der aliphatischen Reihe vor sich geht<sup>1)</sup>. Wenn aber die Allozimmtsäure die chemisch-fumaroide Modification darstellt, so geht die Addition auch in diesem Fall regelrecht vor sich<sup>2)</sup>.

Der Zimmtsäure als chemisch-maleinoïden Verbindung muss demnach gerade diejenige Configuration zugeschrieben werden, die Liebemann als nothwendig zur Erklärung seiner Synthese und der Eigenschaften des Productes für die Allozimmtsäure angenommen hat. Die gleiche Unsicherheit liegt aber in fast allen Fällen vor, in denen man die Configurationsverhältnisse aus dem gesammten chemischen Verhalten von Stereoisomeren zu ermitteln versucht hat. Selbst bei der Malein- und Fumar-Säure kommen diese Widersprüche gleich stark wie bei den Zimmtsäuren zum Vorschein; denn, während die angenommene plansymmetrische Configuration der Maleinsäure hauptsächlich auf ihre Fähigkeit zur Anhydridbildung gestützt ist, ist mit dieser Annahme der Befund nicht vereinbar, dass Bromwasserstoff und Brom aus den Brommaleinsäuren bedeutend schwieriger abgespalten werden als aus den entsprechenden Bromfumarsäurederivaten<sup>3)</sup>, sowie dass brommaleinsaures Silber leichter als bromfumarsaures Silber in Silberbromid und Kohlendioxyd<sup>4)</sup> zerfällt. Solche unlösbaren Widersprüche haben ihren Grund hauptsächlich darin, dass der stereochemische Verlauf beim Uebergang von ungesättigten zu gesättigteren Körpern, sowie bei den umgekehrten Processen von den in Thätigkeit tretenden chemischen Kräften abhängt, und daher nicht nur eine Function der im Moleküle vorhandenen Atome, sondern auch des angreifenden Reagens ist. Gerade weil keine allgemeinen theoretischen Beziehungen zwischen der Constitution organischer Verbindungen und dem durch die Aeusserungen der chemischen Kräfte verursachten stereochemischen Verlauf erkennbar sind<sup>5)</sup>, kann eine mechanische Darstellung dieser Vor-

<sup>1)</sup> Die Frage, ob Isozimmtsäure die eigentliche Muttersubstanz sei und ob eigenartige Substitutions- und Additions-Producte aus Iso- sowie Allo-Zimmtsäure erhalten werden können, ist nur auf experimentellem Wege zu entscheiden. Ich beabsichtige, durch gleichzeitig angestellte Versuche über das chemische Verhalten und die Derivate der beiden Säuren diesen Fragen näher zu treten. Vermuthlich werden die Ester der Isosäure beständiger sein als die Säure selbst.

<sup>2)</sup> Regel VIII. Ebenda 52, 366, ist daher noch allgemein gültig.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 305—311.

<sup>4)</sup> Ebenda, 314, 316 und 326.

<sup>5)</sup> Deshalb kann man die stereochemischen Beziehungen richtig nur durch empirische Regeln darstellen, wie ich (Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 344) dies schon früher durchgeführt habe.

gänge, wie sie in der van't Hoff'schen Hypothese vorliegt, unmöglich als zuverlässige Leiterin dienen. Eine stichhaltige theoretische Vorstellung über solche Verhältnisse wird erst dann möglich, wenn man einen weit tieferen Einblick in das Wesen der atomaren chemischen Kräfte gewonnen hat.

Es drängt sich die Frage auf, warum sich die van't Hoff'sche Hypothese so vorzüglich als richtiger Wegweiser bei der Untersuchung der Beziehungen zwischen optischer Activität und chemischer Structur erwiesen hat, während sie zur Ermittlung von Configurationen aus chemischen Vorgängen nicht in Anwendung kommen darf. Die Antwort scheint mir darin zu liegen: es sind die Activitätserscheinungen qualitativ nur insofern von den beteiligten chemischen Kräften abhängig, als diese Kräfte von verschiedener Grösse sein müssen. Es handelt sich daher um die Folgen der chemisch-mechanischen Wirkung oder Tension von vier asymmetrischen Kräften auf ein Kohlenstoffatom; deshalb ordnen sich diese Erscheinungen einem einheitlichen Gesetze unter, und es ist auch möglich, diese Beziehungen geometrisch zur Anschauung zu bringen. Wie mechanisch diese Erscheinung ist, zeigen die Untersuchungen von Le Bel und besonders die von Pope, nach welchen es wahrscheinlich wird, dass es dabei nur auf die Wirkung von gewissen asymmetrischen Kräften auf irgend ein vier- oder fünf-werthiges Atom ankommt. Besonders geht aus der Activität von solchen Verbindungen hervor, welche den vierwerthigen Schwefel an der Stelle von asymmetrischen Kohlenstoff besitzen, auf welchen unrichtigen Weg man gerathen ist, als man die Valenzfrage mit einer geometrischen Vorstellung in Verbindung bringen wollte.

#### Experimenteller Theil.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. William R. Whitehorne bearbeitet.)

#### Darstellung von Phenylpropioisäure.

Die Säure direct aus Zimmtsäuredibromid zu bereiten, ist mit grossen Verlusten verbunden; wenn man nach Perkin jun.<sup>1)</sup> das entsprechende Aethylesterdibromid anwendet, so wird das gewonnene Präparat halogenhaltig, und die weitere Reinigung desselben hat eine starke Abnahme der Ausbeute zur Folge. Glaser<sup>2)</sup> stellte die Säure durch Erhitzen von  $\alpha$ -Bromzimmtsäure (Schmp. 131°) mit alkoholischem Kali dar und glaubte, dass die niedriger schmelzende  $\alpha$ -Bromsäure eine flüssige, von der Phenylpropioisäure verschiedene Säure gebe; später wurde von Barisch<sup>3)</sup> nachgewiesen, dass sich auch hierbei Phenyl-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 45, 172.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 154, 145.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 181.

propionsäure bildet. Die Schwierigkeit, eine halogenfreie Säure direct aus dem Dibromide darzustellen, liegt darin, dass bei der Behandlung desselben mit Kali zunächst Allo- $\alpha$ -Bromzimmtsäure, neben dem höher schmelzenden Stereomeren, entsteht; es besteht nämlich dasselbe Verhältniss zwischen Leichtigkeit der Bromwasserstoffabspaltung und Schmelzpunkt, welches bei der Brommalein- und Bromfumar-Säure existirt, auch bei diesen  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren<sup>1)</sup>. Es handelte sich daher zunächst darum, ein Gemisch der Bromzimmtsäuren darzustellen und dasselbe vor der weiteren Behandlung mit Kali in die höher schmelzende Säure überzuführen.

Zuerst stellten wir uns das Gemisch der  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren nach den Glaser'schen Angaben dar und führten dasselbe durch Erhitzen mit Schwefel- oder Salz-Säure in alkoholischer Lösung in den Aethylester über, wobei, wie Barisch<sup>2)</sup> schon nachwies, eine Umwandlung von Allo- $\alpha$ - in  $\alpha$ -Derivat vor sich geht. Beim Fractioniren gewannen wir den  $\alpha$ -Bromzimmtsäureäthylester als ein bei 36 mm Druck zwischen 190—192° unzersetzt siedendes Oel, das in alkoholischer Lösung mehrere Stunden mit 0.6 Gewichtstheilen Kali zum Sieden erhitzt wurde. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser behandelt und filtrirt; die nach dem Ansäuern erhaltene Phenylpropionsäure wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Man erhielt auf diese Weise etwa 60 pCt. der Theorie an halogenfreier Säure. Später kam folgendes, weit einfacheres Verfahren in Anwendung. Das Zimmtsäuredibromid (Schmp. 201°) wurde allmählich in eine sehr verdünnte Kalilauge — auf 1 Mol. Säure etwa 2.5 Mol. Kali — eingetragen; nachdem die Lösung einige Stunden gestanden hatte, wurde von dem in geringer Menge entstandenen Bromstyrol abfiltrirt; das durch Zusatz von Schwefelsäure erhaltene Gemisch der  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren wurde zuerst getrocknet und dann etwa 1 Minute lang im Schmelzen erhalten, wodurch Allo- $\alpha$ - völlig in  $\alpha$ -Brom-Säure verwandelt wird. Die Schmelze wurde nun 4 Stunden auf dem Wasserbade mit 20-procentiger, wässriger Kalilauge (auf 1 Mol. Säure 2.5 Mol. Kali) erhitzt und nach Entfernung des gebildeten Phenylacetyls durch Ausäthern oder Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch wir halogenfreie Phenylpropionsäure in einer Ausbeute von etwa 85 pCt. der Theorie gewannen.

#### Reduction der $\beta$ -Bromallozimmtsäure (Schmp. 159°).

Die zu diesen Versuchen benutzte  $\beta$ -Bromsäure wurde durch 12-stündiges Stehen von fein gepulverter Phenylpropionsäure mit einem Ueberschuss bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Eischrank und ein-

<sup>1)</sup> Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 346, Regel IX.

<sup>2)</sup> Ebenda [2] 20, 180.

maliges Umkrystallisiren des Additionsproductes aus absolutem Alkohol gewonnen. Zur Reduction wandten wir zunächst nach Liebermann Zinkfeile an; es zeigte sich aber, dass dieselbe gegenüber dem von Erlenmeyer benutzten Zinkstaub <sup>1)</sup> keinen Vortheil gewährt. Deshalb ist letzteres Mittel bei unseren meisten Versuchen angewandt worden. Auch bei der Verarbeitung des Reductionsproductes verfuhr Liebermann etwas anders als Erlenmeyer; er goss die alkoholische Lösung vom überschüssigen Zinkstaub ab, dampfte sie auf dem Wasserbade ein, nahm den Rückstand alsdann mit Wasser auf und ätherte nach dem Ansäuern das Gemisch der Zimmtsäuren aus, während Erlenmeyer die alkoholische Lösung zunächst mit Natriumcarbonatlösung in geringem Ueberschuss versetzte, dann zur Trockne eindampfte und nach Aufnahme des Rückstandes mit Wasser und Entfernung des Zinkcarbonats wie oben verfuhr. Vergleichende Versuche überzeugten uns, dass die etwas umständlichere Methode von Erlenmeyer keinen Vortheil gegenüber derjenigen von Liebermann bietet, weshalb wir bei den Versuchen mit der  $\beta$ -Bromsäure letztere stets anwandten.

Die von uns befolgte Vorschrift zur Darstellung des Rohproductes ist folgende: 30 g der  $\beta$ -Bromallozimmtsäure, in 300 ccm 96-procentigem Alkohol gelöst, wurden 6 Stunden mit 60 g Zinkstaub im Kolben unter Rückfluss auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde abgegossen, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wobei eine Ausscheidung erfolgte, und auf dem Wasserbade bis zur gänzlichen Entfernung des Alkohols erhitzt. Der gummiartige Rückstand wurde mit Wasser übergossen, sorgfältig nach und nach unter Verreibung der halbfesten Masse mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt, und dann ausgeäthert. Nach mehrmaligem Ausschütteln des ätherischen Auszugs mit wenig Wasser — um vorhandene Salzsäure gänzlich zu entfernen — wurde nach vorherigem Trocknen der Aether im Vacuum verdunstet. Wir erhielten 19.5 g eines Gemisches, welches zum grössten Theile aus Iso- und Allo-Zimmtsäure bestand. Der obige Zinkrückstand enthielt, neben etwas zimmtsäurem Zink, auch Spuren von Zinksalzen der niedriger schmelzenden Zimmtsäuren. Liebermann und Scholz <sup>2)</sup> geben an, dass das von ihnen erhaltene Rohproduct nach dem Erstarren bei 57° schmolz, nach unseren Erfahrungen kann man kaum von einem genauen Schmelzpunkt sprechen, denn derselbe variirt nicht unbedeutend bei Producten, die nach derselben Vorschrift erhalten wurden; die

<sup>1)</sup> Als wir die Reduction mit einer Probe eines Zinkstaubs, der Jahre lang im Laboratorium gestanden hatte, versuchten, erhielten wir keine guten Resultate.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 950 [1892].

Rohsäure schmolz in der Regel zum grössten Theil zwischen 50—60°, es war aber schon unter 50° Erweichung bemerkbar. Nach Liebermann und Scholz besteht das Rohproduct fast ausschliesslich aus Allozimmtsäure, während es nach Erlenmeyer sen. <sup>1)</sup> aus einem Gemisch von Isozimmtsäure und Zimmtsäure bestehen soll. Man braucht dasselbe aber nur aus Ligroin (Sdp. 50—60°) fractionirt zu krystallisiren, um sich zu überzeugen, dass diese Angaben nicht richtig sein können. So z. B. bestand bei einem Versuch die erste Ausscheidung zum grössten Theil aus Allozimmtsäure, die mit geringen Mengen von Zimmtsäure vermischt war; das Gemisch schmolz zwischen 64—72°, obwohl eine kleine Anzahl von Krystallen in der Schmelze erst beim Erhitzen auf 100° verschwanden; beim freiwilligen Einengen des Filtrates schieden sich Krystalle aus, die zwischen 45° und 54° flüssig wurden, während die Mutterlauge geringe Mengen eines öligen Rückstandes hinterliess, welcher erst beim Stehen im Eisschrank erstarrte und dann nach dem Absaugen auf einer porösen Platte zwischen 38—44° schmolz.

Wir versuchten zuerst nach Liebermann <sup>2)</sup>, die Zimmtsäuren in der Weise zu trennen, dass wir durch Ueberführung des Gemisches in die Calciumsalze und Entfernung des schwerlöslichen zimmtsauren Calciums die gewöhnliche Säure wegschafften und die nun gewonnene Mischung von Allo- und Iso-Zimmtsäure wiederholt aus Ligroin fractionirt krystallisirten. Die nochmals umkrystallisirte erste Ausscheidung stellte reine, bei 68° schmelzende Allozimmtsäure dar; die folgenden Fractionen zeigten niedrigere, aber keine scharfen Schmelzpunkte, und endlich schieden sich aus den letzten Mutterlaugen Oele aus, die beim Stehen fast vollständig erstarrten und dann nach dem Absaugen meistens zwischen 38—42° schmolzen. Aus dem niedrig schmelzenden Antheil konnten durch Wiederholung der Krystallisation wieder geringe Mengen einer Säure erhalten werden, die einen höheren Schmelzpunkt zeigte; aber trotz vieler Mühe ist es uns nicht gelungen, eine Isozimmtsäure auf diese Weise zu erhalten, die als einheitlich angesehen werden konnte. Auch zeigte es sich, dass das aus verschiedenen Darstellungen herrührende Säuregemisch nicht zu unter einander übereinstimmenden Resultaten führte; noch ungünstigere Erfolge hatten wir, als wir anstatt Ligroin andere Lösungsmittel anwandten.

Die reinste Isosäure, die wir auf diese Weise gewinnen konnten, wurde in verschiedene Salze übergeführt, die mit den entsprechenden Allosalzen verglichen wurden. Zur Trennung der Säuren eignen sich die Baryumsalze am besten, obwohl man auch die Calciumsalze dazu benutzen kann. In der Regel wurde nach folgender Vorschrift ge-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 287, 21.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 141 u. 515 [1890].

arbeitet. 1 Theil des rohen Reductionsproductes wurde mit 25 Theilen Wasser übergossen, 3 Theile reines Baryumcarbonat hinzugefügt und das Gemisch von Zeit zu Zeit gut geschüttelt. Nach etwa 8 Stunden wurde mittels Barytwasser genau neutralisirt und die vom überschüssigen Baryumcarbonat und zimmtsäuren Baryum befreite Lösung in einem auf etwa 70° erhitzten Fractionirkolben<sup>1)</sup> in Vacuum bis auf 125 ccm eingeengt. Nach dem Abkühlen wurde wieder filtrirt und das Filtrat im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; indem die sich zuerst ausscheidenden federartigen Krystallgruppen von allozimmtsaurem Baryum entfernt wurden, entstand zuletzt eine gummiartige Lösung, die zu einer halbkrySTALLINISCHEN Masse erstarrte. Obwohl diese Salzmasse sich in wenig Wasser vollkommen auflöste, und beim Concentriren der Lösung im Vacuum keine Ausscheidung der so charakteristischen Krystalle des Allosalzes erfolgte, enthält dieselbe doch solches. Zur völligen Trennung wurde sie mit dem halben Gewicht reinen Methylalkohols übergossen, nach mehrstündigem Stehen von dem ungelösten Salz abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Aus 30 g  $\beta$ -Bromallozimmtsäure erhielten wir 7 g isozimmtsaures Baryum<sup>2)</sup>.

Da man nun eine Methode besitzt, um annähernd das Bildungsverhältniss von Iso- zu Allo-Zimmtsäure zu bestimmen, benutzten wir dieselbe, um die Frage nach dem Einflusse der Temperatur und der angewandten Menge von  $\beta$ -Bromallozimmtsäure auf die Ausbeute an Iso-säure zu entscheiden. Bei zwei gleichzeitig verarbeiteten Versuchen, von welchen der eine unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 5 Tagen, der andere durch vierstündiges Erhitzen ausgeführt wurde, erhielten wir zwar im ersten Fall eine etwa 5 pCt. grössere Ausbeute am Baryumsalz der Isosäure, eine Differenz aber, die wohl innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Trennungsmethode liegt, besonders da wir nur 6 g Bromsäure bei jedem der Versuche anwandten. Auch die angewandte Quantität, jedenfalls bis zu 30 g Bromallozimmtsäure, scheint keinen nennenswerthen Einfluss auf das Resultat auszuüben. Die Ausbeuten bei Ausführung der Reduction im Dunkeln und im Lichte liegen einander ebenfalls sehr nahe.

Während die äusseren Temperaturverhältnisse keine oder nur eine geringe Veränderung veranlassen, ist dies keineswegs der Fall,

<sup>1)</sup> Man darf auch auf dem Wasserbade eivengen.

<sup>2)</sup> Durch abermalige Behandlung des Salzes mit Methylalkohol erfolgte keine weitere Abscheidung des Allosalzes; auch nach theilweiser Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether erhielten wir aus dem Filtrate kein reineres Isosalz. Bei der Trennung vermittelst Calciumcarbonat verfährt man in ganz ähnlicher Weise, nur wird zuletzt mit 4 Theilen reinem Aceton in der Kälte extrahirt. Die Methode scheint übrigens ein nicht ganz so reines Präparat zu liefern.

wenn sich mehr Wärme bei der Reduction entwickelt. Ein Versuch, wobei eine Zink-Kupfer-Legirung anstatt Zink in Anwendung kam, ergab nur Zimmtsäure als Resultat. Magnesium wirkt auf die Mischung unter starker Erwärmung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und bildet gleichfalls nur Zimmtsäure.

#### Reduction der Allo- $\alpha$ -bromzimmtsäure (Schmp. 120°).

Bei den Erlenmeyer'schen Reductionsversuchen wurde die Säure in Quantitäten von nicht mehr als 6 g angewandt und in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Aus der Lösung wurde ein Gemisch von wenig Isozimmtsäure und Zimmtsäure gewonnen, während der Zinkrückstand fast nur Zimmtsäure lieferte; die Isosäure zeigte weder einen scharfen, noch sehr bestimmten Schmelzpunkt (38—46°). Dieselben Erfahrungen machten wir, als wir die Erlenmeyer'schen Versuche wiederholten; wir erhielten selbst aus zwei gleichzeitig angestellten und ganz gleich ausgeführten Versuchen fast immer etwas verschiedene Ausbeuten an Isosäure. Wir heben aus unseren Versuchen hervor, dass wir nach Entfernung der Zimmtsäure aus dem Gemische niemals eine unter 46° völlig schmelzende Säure durch Krystallisation aus Ligroin erhalten konnten, und dass die Allosäure sich auf diese Weise zum Theil rein ausscheiden liess. Während die Ausbeute an Isosäure bei der Reduction der  $\beta$ -Bromsäure von der Temperatur fast unabhängig ist, bekommt man bei der  $\alpha$ -Bromsäure lediglich Zimmtsäure, wenn man den Versuch bei 100° ausführt; dagegen bemerkten wir keine Vermehrung der Isosäurebildung, als wir Zinkstaub in eine abgekühlte Lösung in kleinen Mengen eintrugen und das Gemisch nach sechstägigem Stehen im Eisschrank verarbeiteten. Als Erlenmeyer eine Portion von 10 g  $\alpha$ -Bromsäure reducirte, erhielt er ein Gemisch von Allozimmtsäure und Zimmtsäure; als wir den Versuch wiederholten, erhielten wir aus der letzten Mutterlauge des umkrystallisirten Gemisches Krystalle, die von 43—52° schmolzen und daher unbedingt Isosäure enthielten. Die erhaltene Menge derselben war aber gering (etwa 0.4 g), und es hatte sich auch verhältnissmässig viel mehr Zimmtsäure als bei Anwendung einer kleineren Quantität Bromsäure gebildet.

Wir stellten auch Versuche an, die Zeitdauer der Reduction zu ermitteln und fanden, dass nach 1 Tage noch ziemlich viel Bromsäure unreducirt war, während nach 3 Tagen ein nur wenig halogenhaltiges und nach 5 Tagen ein vollkommen halogenfreies Product gewonnen wurde.

Zur Isolirung der Isozimmtsäure aus Allo- $\alpha$ -bromzimmtsäure wurden mehrere Portionen von je 3 g Säure, 6 g Zinkstaub und 30 ccm 96-procentigem Alkohol 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei man von Zeit zu Zeit unschüttelte und nöthigenfalls die hart gewordenen Kuchen von Zinkstaub zerdrückte. Die

alkoholischen Lösungen der verschiedenen Proben wurden gereinigt und die Lösungen ganz, wie dies oben bei der Operation mit  $\beta$ -Säure beschrieben worden ist, weiter verarbeitet. Man erhält etwa 10 pCt. der angewandten Bromsäure an isozimmtsäurem Baryum.

#### Eigenschaften und Salze der Isozimmtsäure.

Das reine isozimmtsäure Baryum aus  $\beta$ -Bromalloyzimmtsäure wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden solange mit kleinen Portionen Wasser extrahirt, bis der letzte Auszug mit Silbernitrat keine Trübung gab, worauf der Aether im Vacuum abgedunstet wurde, indem man die nach kurzer Zeit sich bildende Eisschicht entfernte. Das zurückbleibende Oel wurde neben Kali und Phosphorpentoxyd in einem braunen Exsiccator in den Eisschrank gestellt, wo es nach 2 Tagen bis auf eine Spur zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die nach dem Abpressen auf einer porösen Platte bei 36–37<sup>0</sup>) schmolz und deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Ligroin nicht mehr geändert wurde.

0.1351 g Subst.: 0.3600 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.9, H 5.4.

Gef. » 72.7, » 5.5.

Vermeidet man beim Schmelzen der Säure Ueberhitzung, so kann man dieselbe Probe mehrmals zum Schmelzen und Erstarren bringen, ohne dass der Schmelzpunkt merklich steigt; durch Ueberhitzung wird sie aber in Allozimmtsäure übergeführt. Auch beim längeren Stehen findet derselbe Uebergang theilweise statt<sup>2</sup>). Die Löslichkeitsverhältnisse der Säure stimmten im Allgemeinen mit den Angaben von Liebermann überein, nur ist die reine Säure löslicher als aus seinen Angaben hervorgeht. Auch sind die Angaben dieses Chemikers in Betreff der Ueberführung der Isozimmtsäure in Zimmtsäure durch verschiedene chemische Reagentien bei der reinen Säure gültig. Beim Versetzen einer kalten, verdünnten Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung bildet sich in reichlicher Menge Benzaldehyd und, wie eine gleichzeitig mit reiner Zimmtsäure angestellte Probe zeigte, besteht in beiden Fällen dasselbe Verhältniss zwischen dem Volumen des verbrauchten Oxydationsmittels und der angewandten Substanz.

Durch Lösung der Säure in Eisessig findet keine Umlagerung statt, da die Isosäure beim Verdunsten der Lösung im Vacuum rein zurückgewonnen wird. Eine kryoskopische Bestimmung der Säure in diesem Lösungsmittel zeigte, dass dieselbe monomolekular ist<sup>3</sup>):

1) Bei einigen Darstellungen schmolzen die Präparate bei 37–38<sup>0</sup>.

2) Dieser Uebergang soll quantitativ verfolgt werden.

3) Vergl. Liebermann, diese Berichte 23, 146 [1889].

0.2965 g Säure in 12.9909 g Eisessig: 0.6° Depression.

$C_9H_8O_2$ . Ber. Mol.-Gew. 148. Gef. Mol.-Gew. 148.

Zur Darstellung der Salze wurden meistens die Lösungen der Säure mit einem Ueberschuss des betreffenden Carbonats bis zur Neutralität behandelt und nach dem Abfiltriren des Niederschlages im Vacuum eingeengt. Die Isozimmtsäure ist in Form ihrer neutralen Salze gegen Hitze weit beständiger als im freien Zustande. Die Lösungen der von uns untersuchten Salze konnten auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand über 100° erhitzt werden, ohne dass eine Umwandlung der Salze in solche der Allosalze stattfand.

**Baryumsalz.** Bildet charakteristische, rhombische, farblose Platten mit 2 Mol. Krystallwasser<sup>1)</sup>. Bei 20° in 4 Theilen Aceton, 5 Theilen Wasser und etwa 0.3 Theilen Methylalkohol löslich.

0.4300 g Sbst.: 0.036 g  $H_2O$  im Vacuum bei 100°.

$C_{18}H_{14}O_4Ba, 2H_2O$ . Ber.  $2H_2O$  7.7. Gef.  $2H_2O$  8.3

0.246 g wasserhaltiges Salz löste sich bei 20° in 0.976 g Aceton

0.148 » » » » » » » » 0.716 » Wasser

0.280 » » » » » » » » 0.120 » Methylalkohol.

**Calciumsalz.** Dem Baryumsalz ähnliche Krystalle, die 2 Mol. Wasser enthielten<sup>2)</sup>. Bei 20° in 5 Theilen Aceton und 4 Theilen Wasser löslich. Schwer löslich in Methylalkohol.

0.4338 g Sbst.: 0.0387 g Wasser im Vacuum bei 100°.

$C_{18}H_{14}O_4Ca, 2H_2O$ . Ber.  $2H_2O$  9.7.

$C_{18}H_{14}O_4Ca, 3H_2O$ . Ber.  $3H_2O$  13.9. Gef.  $2H_2O$  8.9

0.198 g wasserhaltiges Salz löste sich bei 20° in 1.009 g Aceton.

0.203 » » » » » » » » 0.852 » Wasser.

**Strontiumsalz.** Farblose, quadratisch aussehende Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser. Leicht in Aceton, Methylalkohol und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich.

0.4795 g Sbst.: 0.042 g  $H_2O$  im Vacuum bei 100°.

$C_{18}H_{14}O_4Sr, 2H_2O$ . Ber.  $2H_2O$  8.6. Gef. 8.5.

0.2549 g wasserfreies Salz: 0.1242 g  $SrSO_4$ .

$C_{18}H_{14}O_4Sr$ . Ber. Sr 22.9. Gef. Sr 23.2.

**Mangansalz.** Gelblich gefärbte, kleine Prismen, die 3 Mol. Krystallwasser enthielten und in kaltem Wasser leicht löslich waren.

0.2372 g Sbst.: 0.312 g  $H_2O$  bei 125—135°.

$C_{18}H_{14}O_4Mn, 3H_2O$ . Ber.  $3H_2O$  13.3. Gef.  $3H_2O$  13.1.

Die folgenden Salze wurden durch Versetzen einer concentrirten Lösung von isozimmtsaurem Baryum mit dem entsprechenden Metallnitrate in 10-procentiger Lösung dargestellt.

<sup>1)</sup> Vergl. Liebermann, diese Berichte 23, 514 [1889].

<sup>2)</sup> Nach Liebermann, diese Berichte 23, 149 [1890], enthielt das von ihm dargestellte, lufttrockene Salz 3 Mol. Krystallwasser.

Cadmiumsalz. Gruppen von weissen, wasserfreien Prismen, die bei 125—135° zu einer bräunlichgelben Masse zusammenschmolzen. Löslich in 178 Th. Wasser von 20°.

0.0903 g Salz: 0.0465 g CdSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Cd. Ber. Cd 27.6. Gef. Cd 27.9.

0.014 g Salz löste sich in 2.505 g Wasser von 20°.

Kobaltsalz. Keine Fällung in der Kälte, aber beim Erhitzen der Lösung bildet sich ein dicker, weisser Niederschlag.

Kupfersalz. Grüne, amorphe Substanz.

Liebermann<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass beim Versetzen einer Benzol-lösung von Allozimmtsäure mit Anilin ein saures Salz vom Schmp. 83° gefällt wird, während Zimmtsäure zu einer solchen Salzbildung unfähig ist. Der gleiche Versuch mit Isozimmtsäure führte diesen Chemiker zu demselben Anilinsalz, das aus der Allozimmtsäure entsteht, und er glaubte daher, dass die Iso- auf diese Weise in Allo-Säure verwandelt wird. Nach unseren, allerdings bis jetzt nur qualitativen Versuchen scheint die Isozimmtsäure ein ihr eigenthümliches Anilinsalz zu bilden, da wir aus unserer Säure nadelförmige Krystalle erhielten, die schon bei 65° anfangen, sich zu zersetzen, aber grösstentheils bei 70—71° schmolzen. Mit verdünnter Salzsäure versetzt, lieferten sie eine flüssige Zimmtsäure, die nur langsam fest wurde, während aus der Alloverbindung sofort feste Allosäure entsteht.

Die Isozimmtsäure, die wie oben aus dem durch Reduction von Allo- $\alpha$ -Bromzimmtsäure gewonnenen Baryumsalz in Freiheit gesetzt wurde, ist mit der eben beschriebenen Isozimmtsäure in jeder Beziehung identisch, weshalb eine Aufzählung ihrer Eigenschaften nur eine Wiederholung wäre. Wie Letztere kann man sie mehrmals ohne Veränderung umschmelzen; auch konnten wir die von Erlenmeyer angeführte Verwandlung in Allosäure durch Berühren der Schmelze mit einem Platindraht niemals beobachten. Diese Säure ist in jeder Beziehung beständiger als dies Erlenmeyer für sein Präparat angiebt<sup>2)</sup>. Namentlich zeigt sich dieser Unterschied nach unseren Erfahrungen in den Salzen, die vollkommen stabil sind, während nach Erlenmeyer die Isozimmtsäure überhaupt nicht in Salze überführbar ist, ohne Umwandlung in Alloverivate zu erleiden. Eine derartige Unbeständigkeit der Isosäure steht aber schon mit dem Erlenmeyerschen Darstellungsverfahren für dieselbe im Widerspruch, da bei dieser Operation das wässrige, isozimmtsäure Natrium in Gegenwart

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2515 [1890].

<sup>2)</sup> Ebenso wenig wie Liebermann, diese Berichte 31, 2096 [1898], konnten wir nach den Angaben von Erlenmeyer, Ann. d. Chem. 287, 16, vermittelst Zinkbromid die Allo- in die Iso-Zimmtsäure verwandeln. Diese Angabe bedarf einer Bestätigung, ehe man sie als richtig ansehen kann.

von überschüssigem Natriumcarbonat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. Auch die Salze dieser Isosäure entsprechen dem oben beschriebenen Körper, und die Löslichkeitsbestimmungen bei den Baryum- und Calcium-Salzen ergaben Zahlen, die den oben angeführten Angaben sehr nahe stehen. Es sollen hier einige analytische Daten für diese Salze angeführt werden:

Baryumsalz. 0.5209 g Stbst.: 0.0393 g H<sub>2</sub>O im Vacuum bei 100°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Ba, 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 2 H<sub>2</sub>O 7.7. Gef. 2 H<sub>2</sub>O 7.6.

0.331 g wasserfreie Stbst.: 0.1728 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Ba. Ber. Ba 31.4. Gef. Ba 30.6.

Calciumsalz. 0.1593 g Stbst.: 0.0153 g H<sub>2</sub>O im Vacuum bei 100°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Ca, 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 2 H<sub>2</sub>O 9.7. Gef. 2 H<sub>2</sub>O 9.6.

Es ist schliesslich noch die von Liebermann bei 57° schmelzende Isozimmtsäure zu besprechen. Schon der Umstand, dass die bei 45—47° schmelzenden Krystalle aus Ligroin, mit einer zur völligen Auflösung nicht hinreichenden Menge dieses Lösungsmittels extrahirt, eine bei 57° schmelzende Säure hinterliessen, bringt die Vermuthung nahe, dass es sich um ein Gemenge handelt. Auch die Thatsache, dass man reine Isozimmtsäure aus einem Gemisch von Iso- und Allo-Säure durch Krystallisation nicht isoliren kann, machte es wahrscheinlich, dass das erste Präparat von Liebermann, ebenso wie das von seiner zweiten Darstellung herrührende, aus einem Gemisch bestand. Da die Quelle dieser Isosäure aber versiegt ist<sup>1)</sup>, so lässt sich kein eigentlicher Beweis für die Ansicht mehr erbringen, dass es sich um ein Gemisch der oben beschriebenen Iso- und Allo-Zimmtsäure handelte, obwohl dies sehr wahrscheinlich ist. Es liegt aber zur Zeit kein stichhaltiger Grund vor, die Existenz von mehr als drei stereomeren Zimmtsäuren anzunehmen.

#### Salze der Allozimmtsäure.

Die folgenden Verbindungen wurden durch Neutralisiren der bei 68° schmelzenden Säure mit den entsprechenden Carbonaten und Einengen des Filtrats bis zur Krystallisation dargestellt.

Baryumsalz. Gruppen von federartigen Blättern mit 3 Mol. Wasser. In 124 Th. Aceton, 15 Th. Wasser und 38 Th. Methylalkohol von 20° löslich.

0.4814 g Salz: 0.0547 g H<sub>2</sub>O im Vacuum bei 100°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Ba, 3 H<sub>2</sub>O. Ber. 3 H<sub>2</sub>O 11.1. Gef. 3 H<sub>2</sub>O 11.3.

0.3748 g wasserfreies Salz: 0.1995 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Ba. Ber. Ba 31.4. Gef. Ba 31.3.

0.021 g wasserhaltiges Salz löste sich bei 20° in 2.584 g Aceton.

0.043 » » » » » » » » 0.674 » Wasser.

0.060 » » » » » » » » 2.302 » Methylalkohol.

<sup>1)</sup> Liebermann, diese Berichte 27, 2047 [1894]. Es wäre von Interesse, das Gemisch der Zimmtsäure aus den Cocaïnrückständen nach der Baryum-salzmethode zu verarbeiten.

**Calciumsalz.** Bildet nach Angaben von Liebermann<sup>1)</sup> und Erlenmeyer<sup>2)</sup> farblose Nadeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Bei 20° in 50 Th. Aceton löslich.

0.039 g wasserhaltiges Salz löste sich bei 20° in 1.984 g Aceton.

**Strontiumsalz.** Krystalle, die wahrscheinlich 3 Mol. Krystallwasser enthielten. In Betreff der Löslichkeitsverhältnisse in Aceton, Methylalkohol und Wasser sind sie von denen des Isosalzes nicht sehr verschieden.

0.1475 g Stbst.: 0.0165 g H<sub>2</sub>O im Vacuum bei 100°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Sr. 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 2 H<sub>2</sub>O 8.6.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Sr. 3 H<sub>2</sub>O. Ber. 3 H<sub>2</sub>O 12.9. Gef. 3 H<sub>2</sub>O 11.2.

0.1266 g wasserfreie Stbst.: 0.060 g SrSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Sr. Ber. Sr 22.9. Gef. Sr 22.5.

Die folgenden Salze wurden durch Versetzen einer gesättigten Lösung von alloximmsaurem Baryum mit Metallnitraten in 10-procentiger Lösung dargestellt.

**Mangansalz.** Citronengelbe Blätter mit abgestumpften Ecken, die mit 2 Mol. Wasser krystallisirten und in kaltem, sowie in heissem Wasser schwer löslich sind.

0.2521 g Stbst.: 0.024 g H<sub>2</sub>O bei 125—135°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Mn. 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 2 H<sub>2</sub>O 9.3. Gef. 2 H<sub>2</sub>O 9.5.

0.2283 g wasserfreie Stbst.: 0.1008 g MnSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Mn. Ber. Mn 15.7. Gef. Mn 16.1.

**Cadmiumsalz.** Lange, weisse, prismatische Nadeln, deren gerade Enden häufig abgestumpft sind. Krystallisirt mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O; ändert nicht seine Farbe und schmilzt nicht bei 135°. In 1010 Th. Wasser von 20° löslich.

0.4716 g Salz: 0.0397 g H<sub>2</sub>O bei 125—135°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Cd. 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 2 H<sub>2</sub>O 8.1. Gef. 2 H<sub>2</sub>O 8.4.

0.428 g wasserfreies Salz: 0.2214 g CdSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Cd. Ber. Cd 27.8. Gef. Cd 27.9.

0.006 g wasserhaltiges Salz löste sich bei 20° in 6.077 g Wasser.

**Kobaltsalz.** Kein Niederschlag in der Kälte und nur eine Trübung beim Erhitzen der Lösung.

**Kupfersalz.** Blauer, schön krystallinischer Niederschlag.

#### Salze der Hydrozimmtsäure.

Obwohl Zimmtsäure von Zink und Essigsäure nicht reducirt wird, ist eine solche Reduction bei der Einwirkung von Zink auf Bromzimmtsäure wegen der Bildung von Bromwasserstoff nicht ausgeschlossen. Da die vorhandenen Angaben über die Salze der Hydrozimmtsäure nicht ausreichen, zum beurtheilen zu lassen, in welchen Antheilen des Säuregemisches sie im Falle ihrer Bildung zu suchen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2511 [1890].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 287, 13.

sei, sind einige ihrer Salze in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse untersucht worden.

**Baryumsalz.** Ziemlich grosse Blätter, die meistens mit geraden Enden versehen sind. In 33 Th. Wasser von 27° und in 1000 Th. Methylalkohol von 25° löslich.

0.1470 g vacuumtrocknes Salz löste sich bei 27° in 4.892 g H<sub>2</sub>O.

0.0019 » » » » » 25° » 1.806 » CH<sub>3</sub>.OH.

**Calciumsalz**<sup>1)</sup>. Löslich in 23 Th. Wasser von 27° und 30 Th. Aceton von 25°.

0.1511 g vacuumtrocknes Salz löste sich in 3.5497 g Wasser.

0.1751 » » » » » 5.1203 » Aceton.

Beim Versetzen einer 6-procentigen Lösung des Kaliumsalzes mit wässrigen Metallnitratlösungen von 25 pCt. Gehalt zeigten sich folgende Reactionen:

**Nickelsalz.** Sehr schwach grünlich-gelber Niederschlag, der in kaltem Wasser mässig, in heissem leichter löslich ist.

**Mangansalz.** Schweres Oel, das alsbald in Gruppen von Blättern erstarrt. In kaltem Wasser mässig löslich.

**Kupfersalz.** Hellblaue Gruppen von undeutlich ausgebildeten Krystallen. Nur mässig löslich in kaltem Wasser.

**Cadmiumsalz.** Weisser, krystallinischer Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist.

**Kobaltsalz.** Zunächst eine röthliche, krystallinische Fällung, die bald in violette Blätter übergeht. In kaltem Wasser ist sie ziemlich und etwa im gleichen Grade in heissem Wasser löslich.

Es geht daraus hervor, dass bei der Verarbeitung der Baryumsalze des Zimmtsäuregemisches die Hydrozimmtsäure allerdings zum geringeren Theil bei der Iso- und Allo-Zimmtsäure auftreten würde, aber nach der Behandlung der Baryumsalze mit Methylalkohol müsste sich die Hydrozimmtsäure bei der Allozimmtsäure vorfinden, und selbst im Falle, dass nur geringe Mengen derselben entstanden, hätte man ihre Gegenwart leicht erkannt.

**Addition von Jodwasserstoffsäure an Phenylpropionsäure.**

10 g Phenylpropionsäure wurden in 28 ccm auf 0° abgekühlte, sehr concentrirte Jodwasserstoffsäure eingetragen; nach 1-tägigem Stehen im Eisschrank wurde das Gemisch mit Wasser gefällt und vom Niederschlag abfiltrirt. Derselbe bestand aus einem Gemisch von zwei stereomeren  $\beta$ -Jodzimmtsäuren und wurde nach dem Trocknen mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff in der Kälte ausgezogen, wobei ein grosser Theil der niedriger schmelzenden Säure entfernt wurde. Der

<sup>1)</sup> Erlenmeyer, Ann. d.Chem. 137, 333; Fittig und Kiesow, ebenda 156, 250.

in Schwefelkohlenstoff unlösliche Theil wurde mit heissem Alkohol ausgezogen und, nachdem von dem in geringer Menge zurückgebliebenen Rückstande abfiltrirt worden war, das Filtrat auf ein Drittel eingengt. Die nach dem Erkalten entstandenen Krystalle der höher schmelzenden Säure wurden abfiltrirt und nach dem Erkalten und Entfernen des entstandenen Niederschlags mit Wasser gefällt; das ausgefallte Product wurde getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff kalt ausgezogen. Die vereinigten Schwefelkohlenstoff-Auszüge wurden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mehrmals aus heissem, sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die  $\beta$ -Jodzimmtsäure bildet schwach grünlich-gelb gefärbte Blätter, die bei 127–129° schmelzen. Beim Stehen am Licht werden sie schnell gelblich-braun. Sie sind leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Essigester und Benzol in der Kälte, nur wenig löslich in kaltem Wasser.

0.1225 g Sbst.: 0.1054 g AgJ.

$C_9H_7O_2J$ . Ber. J 46.3. Gef. J 46.4.

$\beta$ -Jodalozimmtsäure stellt ebenfalls schwach grünlich gefärbte Krystalle dar, die sich am Licht rasch braun färben, und bei 186–188° schmelzen, obwohl schon vor dem Schmelzen zum Theil Zersetzung und Erweichung der Masse stattfindet. In Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Essigsäure und Wasser sind sie in der Kälte schwer löslich.

0.1866 g Sbst.: 0.1582 g AgJ.

$C_9H_7O_2J$ . Ber. J 46.3. Gef. J 45.8.

#### Reduction der $\beta$ -Halogenzimmtsäuren.

Bei den folgenden Versuchen wurde ein Gemisch von 1 Th. Säure, 2 Th. Zinkstaub und 10 Th. Alkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und das Product wie oben bei der  $\beta$ -Bromalozimmtsäure (Schmp. 159°) beschrieben, weiter verarbeitet.

Das bei Anwendung von  $\beta$ -Bromzimmtsäure<sup>1)</sup> nach obigem Verhältnisse hergestellte Reductionsgemisch (Schmp. 134°) wurde 6 Stdn. erhitzt und gab eine halogenfreie, feste Säure, die nach einmaliger Krystallisation wie Zimmtsäure schmolz.

Beim Versuch mit der bei 142° schmelzenden  $\beta$ -Chloralozimmtsäure — d. i. die gechlorte Säure, die der  $\beta$ -Bromalozimmtsäure vom Schmp. 159° entspricht — wurde ebenfalls ein fester Niederschlag

<sup>1)</sup> Wie Erlenmeyer (Ann. d. Chem. 287, 109), sowie Sudborough und Lloyd (Journ. Chem. Soc. 73, 87) haben wir nach der früheren Vorschrift (Michael und Browne, diese Berichte 20, 552 [1887]) aus dem in Alkohol löslichen Theil des aus Phenylpropionsäure und Bromwasserstoff entstehenden Gemisches diese Säure leicht rein erhalten (vergl. dagegen Liebermann und Scholz, ebenda 25, 951 [1892]; 28, 135 [1895]).

gewonnen; da derselbe aber noch stark chlorhaltig war, wurde er nochmals 4 Stunden in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub erhitzt. Nach der zweiten Behandlung erhielten wir ein Product, das von 105–115° schmolz, das aber, wie es sich aus einer Chlorbestimmung ergab, immer noch etwa 30 pCt. an unreducirter Chlorzimmtsäure enthielt. Es ergab sich aber schon aus dem Schmelzpunkt des Reducionsproductes, dass weder Iso- noch Allo-Zimmtsäure bei der Reduction entstanden waren.

Die bei 188° schmelzende  $\beta$ -Jodallozimmtsäure gab nach sechsstündigem Erhitzen auf 55° ein halogenfreies Product, das bei 100–133° schmolz und nach einmaliger Krystallisation reine Zimmtsäure darstellte. Das Rohproduct konnte weder Iso- noch Allo-Zimmtsäure enthalten haben, denn es entstand beim Versetzen der benzolischen Lösung mit Anilin keine Fällung. Das Letztere ist ein sehr empfindliches Reagens auf diese Säuren.

Das aus der bei 128° schmelzenden  $\beta$ -Jodzimmtsäure erhaltene Rohproduct schmolz bei 90–117°; trotz des niedrigeren Schmelzpunktes zeigte es die Anilinprobe für Allozimmtsäure nicht. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurde reine Zimmtsäure daraus gewonnen.

#### Brom und Zimmtsäureäthylester.

Obwohl diese Addition eine sehr häufig ausgeführte Operation ist, und man bisher nur die Bildung des bei 74° schmelzenden Zimmtsäureäthylesterdibromids beobachtet hat, schien es von Interesse, die Reaction vom Standpunkt der neueren Erfahrungen über den Einfluss des Lichtes, der Lösungsmittel, sowie eines Ueberschusses an Brom auf die Bildungsverhältnisse von Stereoisomeren von Neuem zu untersuchen. Besonders seitdem Liebermann und Finkenbeiner<sup>1)</sup> die Bildung des »isomeren Zimmtsäuredichlorids« bei der Addition von Chlor an Zimmtsäure im Dunkeln bewiesen hatten, obwohl sie nicht die Bildung eines analogen Dibromids beobachten konnten, ist eine solche Untersuchung von Wichtigkeit geworden. Wie unten ausgeführt wird, zeigte es sich, dass die Zimmtsäure selbst sich nicht gut zur Untersuchung der Frage eignet, dagegen sind die Alkylester der Säure mit Erfolg anwendbar.

Zu einer abgekühlten Lösung von 20 g Zimmtsäureäthylester im doppelten Volumen Kohlenstofftetrachlorid wurden allmählich 19 g (Theorie 18.9) trocknes Brom hinzugefügt, wobei das Gemisch im Dunkeln gehalten wurde. Nach 5 Tagen wurde das überschüssige Brom enthaltende Lösungsmittel im Vacuum abgedunstet und der teigartige Rückstand, nachdem er einen Tag lang im Eisschrank gestanden hatte, unter Druck filtrirt; die auf dem Filter zurückgebliebenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2235 [1895].

Krystalle wurden, nach gutem Absaugen, mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen. Sie wogen 18.8 g und zeigten Schmelzpunkt und Eigenschaften des bekannten Dibromids. Das ölige Filtrat, welches 18.6 g wog, wurde in den Eisschrank gestellt, wo es nach mehreren Tagen zum Theil grosse harte Krystalle absetzte, die abfiltrirt wurden und zum grössten Theil bei 30—35° schmolzen. Beim weiteren Aufbewahren des Filtrats im Eisschrank erstarrte dasselbe fast völlig, und die Krystalle wurden von dem anhaftenden Oel durch Absaugen auf einer porösen Platte befreit. Das Erstarren des öligen Rohproductes wird sehr beschleunigt, wenn man in dasselbe einige Krystalle einimpft. Sämmtliche Versuche, dieses Dibromid durch Umkrystallisiren auf einen schärferen Schmelzpunkt zu bringen, scheiterten; man konnte dies aber dadurch erreichen, dass man die Krystalle so lange auf 35° erhitze, bis der grösste Theil geschmolzen war, und nun vom ungeschmolzenen Theil unter Druck absaugte. Das Filtrat erstarrte zu Krystallen vom Schmp. 28—33°. Man erhitze dieselben nun auf 30° und wiederholt obige Operation noch einmal. Auf diese Weise erhält man ein Dibromid, das zwischen 28—30° schmilzt, und dessen Schmelzpunkt durch nochmalige Ausführung des Schmelzprocesses nicht mehr geändert wird.

Das Zimmtsäureäthylester-Allodibromid bildet grosse, prismatische Krystalle, die von Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und den anderen, gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln in der Kälte leicht aufgenommen werden.

0.2310 g Sbst.: 0.3298 g CO<sub>2</sub>, 0.0823 g H<sub>2</sub>O. — 0.1622 g Sbst.: 0.1815 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 39.2, H 3.6, Br 47.6.

Gef. » 38.9, » 3.9, » 47.6.

Nachdem erkannt worden war, dass sich bei dieser Addition zwei Stereomere bilden, wurden eine Anzahl von Versuchen angestellt, um den Einfluss der Bedingungen auf das Entstehungsverhältniss derselben zu ermitteln, von denen einige mitgetheilt werden sollen. Zu denselben wurden stets 10 g mit dem gleichen Volumen des angewandten Lösungsmittels verdünnter Ester genommen; die nach dem Stehen im Eisschrank teigartig gewordenen Additionsproducte wurden eine Stunde mit 10 ccm absolutem Alkohol geschüttelt. Die zurückbleibenden Krystalle wurden gut abgesaugt und mit etwas Alkohol ausgewaschen. Da das Zimmtsäureäthylesterdibromid (Schmp. 74°) in kaltem Alkohol sehr wenig löslich ist, so wurde das vom Alkohol befreite Oel als isomeres Dibromid angesehen. Es wurde bei allen Versuchen danach getrachtet, das Additionsproduct möglichst gleichartig zu behandeln.

I. Der oben beschriebene Versuch, bei welchem ein Bromüberschuss von 0.5 g auf 10 g Säureester genommen wurde, gab wiederholt 9 g Oel, welches 47 pCt. der Gesamtausbeute darstellte.

II. und III. Ebenfalls im Dunkeln in Tetrachlorkohlenstofflösung und zu gleicher Zeit ausgeführt. Bei II wurde gerade die theoretische Menge Brom, bei III die doppelte Menge angewandt. Aus II wurden 34 pCt. und aus III 48 pCt. Oel erhalten. Es ist daher die Anwesenheit eines Ueberschusses von Brom der Oelbildung günstig; beim Vergleich von III mit I ersieht man aber, dass ein geringer Bromüberschuss ebenso wirksam ist wie ein grosser.

IV. und V. In Tetrachlorkohlenstofflösung unter Eiskühlung und Sonnenbelichtung. Es wurden je 9.5 g Brom (Theorie 9 g) nach und nach hinzugefügt und die abgekühlten Gemische zwei Stunden lang am Lichte gelassen. Die Ausbeuten an Oel betragen 33 und 32 pCt., woraus hervorgeht, dass in Kohlenstofftetrachloridlösung die Oelbildung durch Belichtung verhältnissmässig wenig herabgedrückt wird.

VI. Im Dunkeln in Schwefelkohlenstoff-Lösung und Anwendung von 9.5 g Brom ausgeführt. Ausbeute 38 pCt. an Oel.

VII. und VIII. Wie VI, nur im Sonnenlicht unter guter Abkühlung gleichzeitig ausgeführt. Die Addition geht sehr schnell vor sich; bedeutend leichter als wenn man Tetrachlorkohlenstoff anwendet. Dieser Unterschied wurde nicht von einem Unterschied in der Lichtintensität bedingt, da diese Versuche mit II und III fast zur gleichen Zeit ausgeführt wurden. Ausbeute in beiden Fällen nur 13 pCt. an Oel. Wahrscheinlich absorbiert Schwefelkohlenstoff mehr als Tetrachlorkohlenstoff diejenigen Lichtstrahlen, die der Addition günstig sind.

IX. Eine Stöpselflasche, die mit 9.5 g Brom, 20 g Tetrachlorkohlenstoff und 10 g in einer dünnen Glaskugel eingeschlossenem Zimmtsäureester beschickt wurde, wurde in eine Blechdose mit Sand eingebettet; nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank wurde die Kugel durch Schütteln der Dose zertrümmert und hierauf das Ganze nochmals 2 Tage im Eisschrank sich selbst überlassen. Ausbeute an Oel 54 pCt., das günstigste Verhältniss, das wir erzielen konnten und wohl durch das völlige Ausschliessen der Lichtwirkung bedingt.

X. Ein ganz analoger und gleichzeitig mit IX angestellter Versuch, nur mit dem Unterschied, dass der Ester im geringen Ueberschuss (auf 10 g Ester 8.9 g Brom) vorhanden war. Ausbeute 32 pCt. Es folgt aus IX und X, dass die oft ausgesprochene Vermuthung, die günstige Wirkung des Bromüberschusses hänge von der Fähigkeit desselben ab, nur gewisse Lichtstrahlen zu absorbiren, nicht das Gesamtbild von diesem Einfluss darstellen könne, denn die Abwesenheit eines Ueberschusses von Brom drückte in diesem Falle die Oelbildung nicht unbedeutend herab, während es sich obendrein noch um gänzlich Ausschliessen der Lichtwirkung handelte.

XI. und XII. Mit absolutem Aether unter guter Kühlung mit 9, bezw. 9.5 g Brom, bei mässiger Belichtung, gleichzeitig ausgeführt. Es entstand in beiden Fällen ziemlich viel Bromwasserstoffsäure und eine penetrant riechende Verbindung. Ausbeute 11 und 14 p. t. an nicht reinem Oel.

XIII. Mit Aether und 9.5 g Brom im Dunkeln vollzogen. Bromwasserstoff und Nebenproducte bildeten sich in noch bedeutenderem Maaße als bei XII. Ausbeute 34 pCt. an wahrscheinlich sehr unreinem Oel.

Man darf aus diesen Versuchen über die Herabdrückung der gebildeten Menge von niedriger schmelzendem, weniger stabilem Zimmt-

säureäthylester-Allodibromid schliessen, dass dessen Bildungsverhältniss eine sehr complicirte Erscheinung darstellt und von folgenden Bedingungen abhängig ist: Erstens von der Lichtwirkung, deren Grad durch die Art des angewandten Lösungsmittels bedingt ist, zweitens von einem Bromüberschusse, dessen Wirkung zum Theil rein chemisch ist, und drittens auch von dem angewandten Lösungsmittel und zwar ganz abgesehen vom Einfluss der Lichtwirkung.

#### Brom und Zimmtsäuremethylester.

Zu 30 g Ester, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden 40 g Brom (Theorie 30 g) im Dunkeln und unter Abkühlung hinzugefügt und das Gemisch mehrere Tage in den Eisschrank gestellt. Die in reichlicher Menge entstandenen Krystalle stellten nach dem Abfiltriren und Umkrystallisiren aus Alkohol reines, bei 117° schmelzendes Zimmtsäuremethylesterdibromid dar. Das Filtrat wurde durch Stehenlassen im Vacuum vom Brom und Chlorkohlenstoff befreit; der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich beim Erkalten geringe Mengen des gewöhnlichen Dibromides ausschieden. Beim Einengen des Filtrats erfolgten weitere Abscheidungen von Krystallen, die fast gänzlich von 50–53° schmolzen, obwohl die klare Schmelze immer noch einige höher schmelzende Theilchen enthielt. Wiederholtes Umkrystallisiren des Productes aus verschiedenen Lösungsmitteln verbesserte den Schmelzpunkt nicht wesentlich; wenn man aber einige Zeit auf 55° erwärmte und vom ungeschmolzenen Theile abgoss, so schmolz die Masse nach dem Erstarren bei 50–53°, und dieser Schmelzpunkt wurde weder durch theilweises Umschmelzen noch Umkrystallisiren weiter verändert.

0.1402 g Sbst.: 0.1632 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_2Br_2$ . Ber. Br 49.6. Gef. Br 49.5.

Nach Liebermann<sup>1)</sup> schmilzt das aus Allozimmtsäuremethylester und Brom gewonnene Dibromid bei 52–53°; abgesehen von diesem kleinen Unterschied stimmte unsere Verbindung in ihren Eigenschaften mit diesem Producte überein, sodass an der Identität derselben nicht zu zweifeln ist.

Wir stellten ferner zwei Versuche mit 10 g Ester, 20 g Tetrachlorkohlenstoff und 11 g Brom an, um den Einfluss des Lichtes auf die Ausbeuteverhältnisse zu studiren. Die Additionsgemische wurden im Vacuum zur Trockne gebracht und die Rückstände mit Ligroin ausgeschüttelt, in welchem das höher schmelzende Dibromid fast unlöslich ist. Bei dem Versuch im Dunkeln wurden 37 pCt., im Sonnenlichte nur 13 pCt. an niedriger schmelzendem Dibromid gewonnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1107 [1891].

Einmal gebildet, zeigt sich das Zimmtsäuremethylester-Allodibromid (Schmp. 52°) ziemlich stabil; z. B. konnte eine mit trockenem Bromwasserstoff gesättigte Lösung desselben in Tetrachlorkohlenstoff eine Woche lang stehen, ohne dass sich der Ester veränderte; beim Erhitzen auf 100° dagegen schien, dem Schmelzpunkt des von einer geringen Menge Verseifungsproduct befreiten Esters nach zu urtheilen, eine geringe Umwandlung in höher schmelzendes Dibromid vor sich gegangen zu sein. Bemerkenswerth dagegen ist, dass, während der Ester bei einem analogen Versuch in Schwefelkohlenstofflösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung zeigte, bei 100° davon bedeutend mehr als in Tetrachlorkohlenstofflösung umgelagert wurde, und in diesem Falle haben wir Dibromid isolirt. Dieselbe Umlagerung gelang auch zum Theil, als das Allodibromid, das in einer sehr dünnen Schicht zwischen Glasplatten gebracht wurde, drei Wochen lang an der Sonne stand. Die Masse schmolz dann bei 50–112° und war zum grossen Theil in kaltem Alkohol unlöslich geworden<sup>1)</sup>.

#### Brom und Zimmtsäure<sup>2)</sup>.

Zu einer im Dunkeln kalt gehaltenen Mischung von 20 g Zimmtsäure und 35 ccm Schwefelkohlenstoff wurden allmählich 24 g Brom hinzugefügt und das Gemisch 2 Tage in den Eisschrank gestellt. Es wurde dann vom Zimmtsäuredibromid (Schmp. 201°) abfiltrirt, das Lösungsmittel vom Filtrate entfernt und der Rückstand in der Kälte mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Aus der Lösung wurde eine Säure gewonnen, die nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 89–91° schmolz, obwohl sie schon bei 83° etwas zu erweichen anfangt, und im Uebrigen die Eigenschaften des Zimmtsäure-Allodibromids (Schmp. 91°) zeigte. Die Ausbeute war gering, es wurden nicht mehr als 2 g erhalten.

0.1702 g Sbst.: 0.2068 g AgBr.

$C_9H_8O_2Br_2$ . Ber. Br 51.9. Gef. Br 51.7.

Beim Vergleiche der bei der Addition von Brom an Zimmtsäure und deren Methyl- und Aethyl-Ester erhaltenen Resultate ersieht man, dass in Bezug auf die Entstehung der niedriger schmelzenden Stereoisomeren der Einfluss von Methyl in jeder Beziehung zwischen dem von Wasserstoff und Aethyl zur Geltung kommt<sup>3)</sup>. Dieses Verhältniss ergibt sich nicht nur aus den im Dunkeln erhaltenen Ausbeuten an niedrig schmelzenden Stereoisomeren, sondern auch bei Belichtung ist

<sup>1)</sup> Ganz ähnliche Verhältnisse kommen bei den Crotonsäuredibromiden vor. Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] 46, 338; 52, 348.

<sup>2)</sup> Vergl. Liebermann und Finkenbeiner, diese Berichte 28, 2240 [1895].

<sup>3)</sup> Die Addition von Brom an solche Zimmtsäurealkylester, in welchen ein höheres Alkyl als Aethyl ist, soll untersucht werden.

die relative Abnahme der Bildungsverhältnisse am wenigsten beim Aethylester bemerkbar, während es bei der Säure im Sonnenlicht überhaupt nicht gelang, die Entstehung eines niedrig schmelzenden Dibromids zu constatiren.

#### Oxydation der Allozimmtsäure.

3 g Allozimmtsäure wurden durch Natron neutralisirt, die Lösung auf 300 ccm verdünnt und dann auf 1—2° abgekühlt. Zu der dauernd kalt gehaltenen Lösung wurde tropfenweise eine 2-procentige kalte Lösung von Kaliumpermanganat gefügt, nach Beendigung der Oxydation filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Der weisse Niederschlag schmolz bei 108—120° und bestand aus fast reiner Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt 121°. Hätte sich das höher schmelzende Stereomere bei der Oxydation gebildet, so hätte es im Filtrat vorhanden sein müssen; Letzteres wurde deshalb erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Auszugs und Verdampfen des Aethers restirte ein öliges Rückstand, welcher nach mehreren Tagen zu einer bei 100—110° schmelzenden krystallinischen Masse erstarrte. Der Versuch, diese weiter zu reinigen, misslang; da sie aber in Wasser schwer, in Aether und Chloroform dagegen leicht löslich war, während die bei 141° schmelzende Säure gerade die umgekehrten Löslichkeitsverhältnisse aufweist, so darf man annehmen, dass es sich hierbei um nicht ganz reines, bei 121° schmelzendes Derivat handelte.

#### Zimmtsäureäthylester-Allodibromid (Schmp. 28°) und Silberbenzoat.

Eine Toluollösung von 10 g Allodibromid wurde 35 Stunden mit 14 g Silbersalz gekocht, das Lösungsmittel vom Niederschlag getrennt, Letzterer dreimal mit Toluol nachgewaschen und die Toluollösungen zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig kaltem Alkohol zweimal ausgezogen und dann aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle schmolzen scharf bei 108—109° und stimmten in ihren Eigenschaften mit dem von Anschütz und Kinnicutt<sup>1)</sup> aus Zimmtsäureäthylesterdibromid (Schmp. 117°) gewonnenen Dibenzoat überein. Es hatte sich daher bei dieser Reaction eine Umlagerung in das höher schmelzende Isomere vollzogen.

#### Stereomere Zimmtsäureäthylesterdibromide und Natron.

Je 3 g der stereomeren Dibromide wurden mit 83 g reinem Natron in alkoholischer Lösung zwei Stunden gekocht und dann auf dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 537 [1879].

Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die Rückstände wurden mit Wasser behandelt, von geringen Mengen einer halbfesten Masse abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedenen Säuren mit warmem, verdünntem Ammoniak in Ammoniumsalze übergeführt. Nach dem Erkalten wurden die Lösungen von dem ausgeschiedenen Ammoniumsalze der bei 131° schmelzenden  $\alpha$ -Bromzimmtsäure abfiltrirt, hierauf sowohl aus dem Niederschlag, wie dem Filtrate die Säuren getrennt und in Freiheit gesetzt. Das bei 28° schmelzende Zimmtsäureäthylester-Allodibromid lieferte ein Gemisch von 0.8 g der bei 120° und 1.2 g der bei 131° schmelzenden  $\alpha$ -Bromzimmtsäure, während das bei 74° schmelzende Dibromid nur etwa 0.1 g der niedriger und 1 g der höher schmelzenden  $\alpha$ -Bromzimmtsäure lieferte. Bei einer zweiten analogen Versuchsreihe wurden die gleichen Resultate erhalten.

Bemerkenswerth erscheint, dass das Zimmtsäuredibromid (Schmp. 201°), welches dem bei 74° schmelzenden Aethylesterdibromid entspricht, beim Zersetzen mit Natron ein Gemisch der beiden  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren liefert, in welchem das niedrig schmelzende Stereomere vorherrscht<sup>1)</sup>, woraus hervorgeht, dass Ersatz des Carboxylwasserstoffes durch Aethyl einen wesentlichen Einfluss auf das Bildungsverhältniss der entstehenden  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren zur Folge haben muss<sup>2)</sup>.

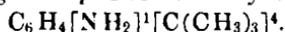
Tufts College, Mass., U. S. A.

#### 543. C. Willgerodt und Eberhard Rampacher: Ueber Derivate des *p*-Tertiärbutyljodbenzols mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 21. October 1901.)

##### 1. Darstellung des *p*-Tertiärbutylamido- und *p*-Tertiärbutyljod-Benzols.

###### 1. Darstellung des *p*-Tertiärbutylamidobenzols,



Im Jahre 1881 wurde von Studer<sup>3)</sup> durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen Isobutylalkohol und salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohre auf ca. 230° eine Base dargestellt, die er als *p*-Isobutylamidobenzol bezeichnete. Erst 10 Jahre später wies Senkowski<sup>4)</sup>

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

<sup>2)</sup> Die Frage, in wie weit die Reduction der durch Addition von Bromwasserstoffsäure an Acetylsäuren entstehenden Bromäthylensäuren zu Gemischen von Iso- und Allo-Säuren führt, wird gegenwärtig in meinem Laboratorium untersucht.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 211, 236.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 2974 [1891].