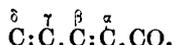


namenylglutarsäure wie aus dem Hydroresorcin. Ferner erhält man aus Cinnamylidenacetophenon und Malonester die Ketonsäure



welche bei der Oxydation mit Permanganat in Phenacylbernsteinsäure und Benzoësäure zerfällt.

Der Malonester verbindet sich demnach bei diesen Additionsreactionen mit den mittleren $\alpha\beta$ -Kohlenstoffen der Combination



Bei Anwendung von überschüssigem Natriummalonester wird ein zweites Molekül Malonester an der $\gamma\delta$ -Doppelbindung unter den gleichen Reactionsbedingungen nicht aufgenommen.

405. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine neue Isomerie bei Aethylenderivaten.

(Eingegangen am 29. Juni 1903.)

van't Hoff gebrauchte an einer Stelle seiner Broschüre¹⁾ für die Maleïnsäure resp. Fumarsäure die folgenden Symbole:



Wenn nun auch angenommen werden muss, dass in den Aethylen-derivaten eine freie Drehung der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome um eine gemeinsame Axe, so wie bei einfach gebundenen Kohlenstoffverbindungen, im Allgemeinen nicht möglich ist, so hat doch die Erfahrung gelehrt, dass die isomeren Aethylenderivate unter bestimmten Bedingungen in einander überführbar sind, und man hat anzunehmen, dass unter den betreffenden Bedingungen eine Drehung stattfindet. So gehen die von Liebermann²⁾ und Erlenmeyer sen.³⁾ entdeckten Isozimmtsäuren sowie die Allozimmtsäure sehr leicht in Zimmtsäure über.

¹⁾ 1. Auflage, Seite 40.

²⁾ Diese Berichte 23, 141, 2510 [1890]; 24, 1101 [1891]; 27, 2037 [1894].

³⁾ Diese Berichte 23, 3131 [1890]; Ann. d. Chem. 287, 1 [1895].

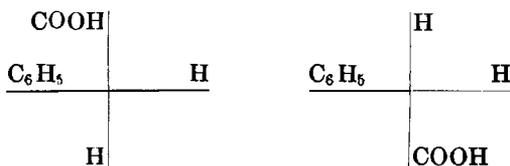
Wenn man nun einer dieser drei neuen Zimmtsäuren das Symbol:



zuschreibt, so folgt für die gewöhnliche Zimmtsäure das folgende Symbol:



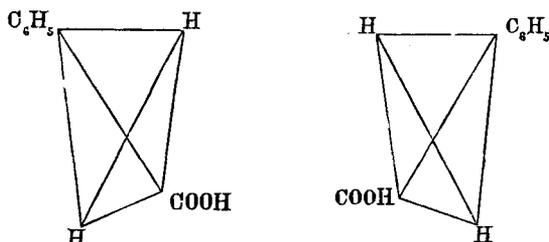
Findet nun der Uebergang der einen Configuration in die andere statt, so muss sich der eine Theil des Moleküls gegen den anderen Theil um 180° drehen. Diese Drehung kann in zweierlei Richtungen verlaufen und führt nach einer Drehung von 90° zu den folgenden Zwischenlagen:



Gleichviel ob die Carboxylgruppe bei der Drehung auf der oberen oder der unteren Kreishälfte sich bewegt, in beiden Fällen muss es eine Stellung geben, in der sich die Kräfte das Gleichgewicht halten, eine Stellung, von der aus ebenso leicht ein Zurückgehen in die ursprüngliche Lage als ein Weitergehen in die neue Lage möglich erscheint.

Bei diesen zwei neuen Stellungen der Elemente und Radicale zu einander kann man also einen labilen Gleichgewichtszustand im Molekül annehmen. Die beiden Stellungen sind dadurch charakterisirt, dass bei ihnen die Radicale C_6H_5 , H , COOH und H auf den Ecken eines langgezogenen Tetraeders sich befinden.

In diesen beiden Stellungen erscheinen daher die Moleküle enantiomorph.



Eventuell werden sich derartig isomere Moleküle ähnlich wie zwei entgegengesetzt active Moleküle zu einem Molekül zusammenlagern können.

Diese Anschauung, welche bei Aethylenderivaten eine grössere Anzahl von Isomeren erwarten lässt, als die ursprüngliche Anschauung von van't Hoff, drängte sich mir sofort auf, nachdem die vier isomeren Zimmtsäuren bekannt geworden waren, und ich glaube, dass man mit Hülfe derselben eine Reihe von Beobachtungen bei den Zimmtsäuren recht gut verstehen kann.

Construirt man diese Zwischenlagen mit Hülfe der Knorr'schen Tetraädermodelle, so sieht man, dass diese Zwischenlagen sehr gut beständig gedacht werden können. Immerhin wird es sehr von den Bedingungen und vor allem von den an den Aethylenkern gebundenen Radicalen abhängen, ob das Molekül in diesen Lagen zu fassen ist.

Neuerdings wurde nun meine Aufmerksamkeit wieder auf diese Anschauung gelenkt durch eine höchst merkwürdige Beobachtung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Arnold bei dem Zimmtaldehyd machte.

Wie vor Kurzem¹⁾ mitgetheilt, haben wir das Verhalten des Isodiphenyloxäthylamins gegenüber Aldehyden untersucht. Es zeigt sich, dass die genannte Base in alkoholischer oder auch benzolischer Lösung mit Aldehyden sich verbindet zu Körpern der allgemeinen Formel:



Diese Verbindungen treten stets nur in einer Form auf, obwohl man hier ähnliche Isomerie erwarten könnte, wie bei den Oximen.

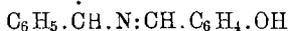
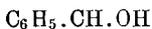
Unter Anderem haben wir auch reinsten Zimmtaldehyd mit dem racemischen Iso-Diphenyloxäthylamin in Reaction gebracht und erhielten dabei quantitativ eine in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung vom Schmp. 186°, welche bei der Analyse genau auf die Formel:



stimmende Werthe giebt²⁾).

¹⁾ Diese Berichte 36, 976 [1903].

²⁾ Bei einem 20 Jahre alten Präparat von Zimmtaldehyd, welches sehr dunkel gefärbt war, erhielten wir neben dem Körper vom Schmp. 186° noch eine leichter lösliche Verbindung, welche sich leicht durch Schmelzpunkt, Analyse und Reactionen mit der aus Salicylaldehyd entstehenden Verbindung vom Schmp. 113°



identificiren liess. Auch aus anderen nicht so alten Zimmtaldehydpräparaten liessen sich kleine Mengen dieser Verbindung abcheiden. Der Salicylaldehyd dürfte sich durch freiwillige Oxydation der Zimmtaldehyde gebildet haben.

Ein ganz anderes höchst überraschendes Resultat erhielten wir nun, als wir denselben reinsten Zimmtaldehyd mit den optisch activen Basen zusammenbrachten¹⁾. Bei anderen Aldehyden erhielten wir aus jeder optisch activen Base nur eine Verbindung, während der Zimmtaldehyd sowohl mit der rechts- wie mit der links-drehenden Base je zwei total von einander verschiedene Verbindungen liefert.

Bringt man molekulare Mengen von linksdrehender Base und Zimmtaldehyd in Benzol zusammen und erwärmt bis zur Lösung, so scheidet sich nach kurzer Zeit beim Erkalten ein feines, weisses Krystallpulver aus. Nach dem Abfiltriren und Trocknen zeigte es sich, dass seine Menge gleich der Hälfte der angewandten Substanzen war. Für die aus Benzol umkrystallisirte Substanz wurde der Schmelzpunkt bei 189—190° gefunden.

Verdunstet man nun das Filtrat des bei 189—190° schmelzenden Körpers im Vacuum, so hinterbleiben Krystalle, welche sich leicht in heissem Ligroin lösen, während die erstere Verbindung darin unlöslich ist. Beim Erkalten der Ligroinlösung scheiden sich Krystalle ab, welche bei 131° schmelzen und deren Gewicht ebenfalls annähernd die Hälfte des Gewichts der angewandten Substanzen beträgt.

Bei der Verbrennung der Verbindungen vom Schmp. 189—190° und 131° wurden genau die für $C_{23}H_{21}NO$ berechneten Werthe erhalten. Beide Verbindungen, sowie die aus der racemischen Base erhaltene, verhalten sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ganz gleich. Es tritt Zersetzung ein unter Abspaltung von Zimmtaldehyd.

Weiterhin wurde das optische Verhalten der drei isomeren Verbindungen $C_{23}H_{21}NO$ untersucht. Dabei stellte es sich heraus, dass die aus der racemischen Base erhaltene Verbindung völlig inactiv war, während die aus der Linksbasis erhaltenen Verbindungen vom Schmelzpunkt 189—190° und 131° beide nach rechts drehten.

Wie die linksdrehende Base verbindet sich auch die rechtsdrehende Base mit Zimmtaldehyd zu zwei linksdrehenden Verbindungen, welche gleichfalls bei 189—190° resp. bei 131° schmelzen.

Im Vergleich hierzu sei erwähnt, dass die Verbindung der racemischen Base mit Benzaldehyd bei 134° schmilzt und inactiv ist, während die Verbindungen desselben Aldehyds mit den activen Basen bei 137° schmelzen und dieselbe Drehungsrichtung zeigen, wie die angewandten activen Basen.

Alle Erscheinungen bei der Einwirkung von den activen Isodiphenyloxäthylaminbasen auf Zimmtaldehyd sind genau dieselben, wie

¹⁾ In meiner Abhandlung, diese Berichte 32, 2377 [1899], ist bei der Trennung des Isodiphenyloxäthylamins irrthümlich absoluter statt verdünnter Alkohol empfohlen worden.

sie bei der Trennung einer racemischen Verbindung in ihre optisch activen Componenten beobachtet werden.

Nach diesem Verhalten des Zimmtaldehyds drängt sich die Vermuthung auf, dass ungesättigte Verbindungen unter Umständen in räumlichen Isomeren der oben bezeichneten Art existiren können.

Auf Grund der Untersuchungen von Zincke¹⁾ und Naar²⁾ wird es wahrscheinlich, dass der Zimmtaldehyd nicht der gewöhnlichen Zimmtsäure entspricht und es wäre nicht unmöglich, dass er mit der Allozimmtsäure in eine Reihe gehört; alsdann wäre zu versuchen, ob die Allozimmtsäure, von der Liebermann mitgetheilt hat, dass sie in hemiëdrischen Krystallen zu erhalten ist, nicht gleichfalls mit optisch activen Basen zweierlei Salze zu bilden im Stande ist.

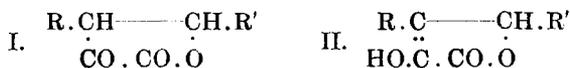
Ich bin damit beschäftigt, die sogenannte β -Bromzimmtsäure, die nach den Untersuchungen von Erlenmeyer sen. in die Allozimmtsäurereihe gehört, sowie andere ungesättigte Verbindungen in dieser Richtung zu untersuchen.

Strassburg i. Els., Chemisches Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

406. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Constitution der α -Oxolactone.

(Eingegangen am 29. Juni 1903.)

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der α -Oxolactone konnte man zweifelhaft sein, ob denselben die Keton- oder Enol-Formel zuzuschreiben sei:



Zu Gunsten der letzteren Formel sprach der Umstand, dass diese Lactone einen ausgesprochen sauren Charakter zeigen, und noch mehr die Erfahrung, dass die Derivate dieser Lactone, welche durch Umsetzung aus den Natriumverbindungen mit Halogenalkylen und Säurechloriden entstehen, tiefer schmelzen als die Ausgangskörper.

Gegen diese Formel spricht die Unfähigkeit der Verbindungen, Brom zu addiren.

Für die Ketonformel spricht der leichte Zerfall des α -Oxidiphenylbutyrolactons unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in Stilben, eine Reaction, welche sich auch bei einer Reihe substi-

¹⁾ Diese Berichte 17, 1814 [1884].

²⁾ Diese Berichte 24, 244 [1891].