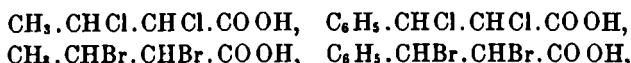


477. P. Pfeiffer: Umlagerungen stereoisomerer Äthylenverbindungen. I.

[Experimentell bearbeitet von A. Langenberg.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1910.)

Gelegentlich einer systematischen Untersuchung der Einwirkung von Pyridin auf organische Halogenverbindungen war es für mich von besonderem Interesse, das Verhalten der hoch schmelzenden inaktiven Formen der vier α, β -Dihalogen-carbonsäuren:



gegen dieses Reagens kennen zu lernen. Die erhaltenen Resultate gaben dann Anlaß, Umlagerungsversuche bei stereoisomeren Halogen-äthylencarbonsäuren anzustellen.

Läßt man bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage lang Pyridin auf α, β -Dichlor-buttersäure (Schmp. 62°) und α, β -Dibrom-buttersäure (Schmp. 87°) einwirken, so entstehen in glatter Reaktion α -Chlor-crotonsäure (Schmp. 99.5) und α -Brom-crotonsäure (Schmp. 105°). Dichlor-hydrozimtsäure (Schmp. 162—163°) und Dibrom-hydrozimtsäure (Schmp. 195°) werden unter diesen Bedingungen von Pyridin nicht angegriffen; erwärmt man aber die Komponenten auf Wasserbad-Temperatur miteinander, so erfolgt auch hier lebhaftere Reaktion. Aus Dichlor-hydrozimtsäure bildet sich so bei mehrstündigem Erhitzen α -Chlor-zimtsäure (Schmp. 138—139°), während Dibrom-hydrozimtsäure in ein Gemenge von Zimtsäure und α -Brom-zimtsäure (Schmp. 130—131°) übergeht, in welchem erstere Verbindung überwiegt.

Aus diesen Daten ergibt sich, daß von den vier nahe verwandten Säuren der Dihalogen-carbonsäure-Reihe die beiden Dihalogenbuttersäuren und die Dichlorhydrozimtsäure bei der Einwirkung von Pyridin normalerweise Halogenwasserstoff verlieren, wobei α -Halogen-äthylencarbonsäuren entstehen, daß aber Dibrom-hydrozimtsäure in der Hauptsache Brom abgibt¹⁾. Ferner zeigt es sich, daß die phenylhaltigen Verbindungen weniger reaktionstüchtig sind, als die analogen methylhaltigen, so daß also die Phenylgruppe in unserem Falle stabilisierend wirkt.

In stereochemischer Hinsicht bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Halogenwasserstoff-Abspaltungprodukte in allen vier Fällen die höher schmelzenden, stabilen (normalen) Formen der

¹⁾ Über das Verhalten zahlreicher Äthylenbromide gegen Pyridin wird demnächst berichtet werden.

α -Halogen-äthylencarbonsäuren sind; die niedriger schmelzenden, stereoisomeren Verbindungen (die labilen Alloformen) konnten nicht aufgefunden werden. Berücksichtigt man nun, daß bei der Einwirkung von Kali auf die α, β -Dihalogen-carbonsäuren, unter Bedingungen, die den oben angegebenen entsprechen, als Hauptprodukte gerade die Alloformen der α -Halogen-äthylencarbonsäuren entstehen, so liegt die Annahme nahe, daß die Pyridin-Einwirkung auf die betreffenden Säuren mit einer Umlagerungsreaktion verbunden ist.

Es wurde daher geprüft, ob sich etwa die niedrig schmelzenden Formen der α -Halogen-äthylencarbonsäuren unter den bei der Halogenwasserstoff-Abspaltung aus den gesättigten Dihalogen-carbonsäuren von uns eingehaltenen Reaktionsbedingungen in die höher schmelzenden Isomeren umwandeln lassen.

Die ersten in dieser Richtung angestellten Versuche hatten wenig Erfolg. *allo- α -Chlorzimtsäure* (Schmp. 111°) und *allo- α -Bromzimtsäure* (Schmp. 120°) können mit Pyridin erwärmt werden, ohne daß Umlagerung eintritt; ferner gelingt es nicht, die *allo- α -Chlorcrotonsäure* (Schmp. 66—67°) bei gewöhnlicher Temperatur durch dieses Reagens in die α -Chlorcrotonsäure umzuwandeln; nur die *allo- α -Bromcrotonsäure* (Schmp. 92°) geht mit Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die höher schmelzende isomere Säure über, jedoch ist die Reaktion in der für die Bromwasserstoff-Abspaltung aus α, β -Dibrombuttersäure angewandten Zeit nur unvollständig.

Als aber zu den Lösungen der *allo- α -Halogen-äthylencarbonsäuren* in Pyridin salzsaures Pyridin gegeben wurde, wofür der Gedanke maßgebend war, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf die α, β -Dihalogen-carbonsäuren halogenwasserstoffsaures Pyridin entsteht, und als dann diese Lösungen den bei den Halogenwasserstoff-Abspaltungen eingehaltenen Temperaturen ausgesetzt wurden, traten die gesuchten Umlagerungen glatt in der gewünschten Zeit ein.

So gehen *allo- α -Chlorzimtsäure* und *allo- α -Bromzimtsäure* beim Erwärmen auf dem Wasserbad mit einer Lösung von salzsaurem Pyridin in Pyridin in wenigen Stunden quantitativ in die α -Chlor- resp. α -Brom-zimtsäure über; ferner werden *allo- α -Chlorcrotonsäure* und *allo- α -Bromcrotonsäure* durch dieses Reagens schon bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen völlig in die stereoisomeren Säuren verwandelt.

Nach diesen Versuchsergebnissen kann man die Einwirkung der verschiedenartigen Basen, Pyridin und Kali auf die vier α, β -Dihalogen-carbonsäuren einheitlich dahin interpretieren, daß als Halogenwasserstoff-Abspaltungsprodukte jedesmal primär in der Hauptsache die *allo*-Formen der α -Halogen-äthylencarbon-

säuren entstehen, welche dann im ersteren Falle sekundär in die stabilen, höher schmelzenden Isomeren umgelagert werden, im letzteren Falle aber unverändert bleiben.

Ausgeschlossen ist selbstverständlich auch nicht, daß schon die gesättigten α, β -Dihalogen-carbonsäuren bei der Pyridin-Einwirkung¹⁾ partielle Umlagerungen erleiden, indem die zu den Carboxylgruppen α -ständigen asymmetrischen Kohlenstoffatome ihre Asymmetrie umkehren, in Analogie mit den bekannten Umwandlungen der Säuren der Zuckerreihe; die Halogenwasserstoff-Abspaltungsprodukte müßten dann ebenfalls relativ reich an den höher schmelzenden Formen der Äthylenverbindungen werden. Versuche zur Prüfung dieser Hypothese sind im Gang.

Ferner sollen die hier beschriebenen Versuche noch mit sorgfältig getrockneten Reagenzien wiederholt werden, damit so die Frage entschieden werden kann, ob die Umlagerungen durch die Wasserstoffionen $H, O \dots H^+$ oder die Pyridiniumionen $Py \dots H^+$ bewirkt werden.

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Pyridin auf α, β -Dichlor-buttersäure (Schmp. 62°).

Die α, β -Dichlorbuttersäure wurde nach dem Verfahren von Wislicenus²⁾ durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von fester Crotonsäure in Schwefelkohlenstoff dargestellt. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Äther große farblose Tafeln vom Schmp. 62°.

Zur Chlorwasserstoff-Abspaltung erhitzt man eine Lösung der Dichlorbuttersäure (2 g) in Pyridin 3 Stunden lang auf dem Wasserbad. Dann verdampft man das Pyridin, neutralisiert mit Soda, äthert aus, säuert die wäßrige Schicht mit Salzsäure an und zieht wiederum mit Äther aus. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein farbloser Rückstand; krystallisiert man ihn aus Wasser um, so erhält man farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 99.5°, deren Chlorgehalt auf eine Chlor-crotonsäure $CH_3 \cdot C_2HCl \cdot COOH$ stimmt.

0.1254 g Sbst.: 0.1358 g AgCl.

Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 29.10.

Nach dem Aussehen und dem Schmelzpunkt der Krystalle zu schließen, liegt hier α -Chlorcrotonsäure vor, deren Schmelzpunkt in der Literatur zu 99.2° angegeben ist. Von den übrigen bekannten Chlorcrotonsäuren besitzt nur noch die β -Chlorcrotonsäure einen ähn-

¹⁾ Sollte das auch bei der Kali-Einwirkung der Fall sein, so ließen sich manche stereochemische Unregelmäßigkeiten bei der Bildung von Äthylen- aus Äthanverbindungen erklären.

²⁾ Ann. d. Chem. 248, 283 [1888].

lichen Schmelzpunkt (Schmp. 94—94.5°). Daß letztere verschieden von dem Pyridin-Einwirkungsprodukt ist, ergibt sich aus der starken Schmelzpunktsdepression einer Mischprobe (sie ist bei 71° völlig geschmolzen).

Es wurde auch versucht, Dichlorbuttersäure und Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur zur Reaktion zu bringen; das ist in der Tat gelungen. Läßt man die Pyridinlösung der Säure ca. 12 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und arbeitet sie dann auf (ebenefalls bei gewöhnlicher Temperatur), so erhält man fast reine α -Chlorcrotonsäure vom Schmp. 94—96°; in 6 Tagen ist die Reaktion noch nicht vollendet.

2. Einwirkung von Pyridin auf α, β -Dibrom-buttersäure (Schmp. 87°).

Die α, β -Dibrombuttersäure läßt sich leicht nach dem Verfahren von Körner¹⁾ durch direkte Einwirkung von Brom auf Crotonsäure gewinnen. Krystallisiert man das Rohprodukt aus Äther um, so erhält man klare Tafeln vom Schmp. 87° (in der Literatur ist 90° angegeben).

Zum Abbau löst man 2 g Dibrombuttersäure in 4 ccm Pyridin und erwärmt die Lösung etwa 5 Stunden lang²⁾ auf dem Wasserbad. Dann dampft man das Pyridin ab und arbeitet die Reaktionsmasse nach den Angaben unter 1) auf. Aus Wasser krystallisiert das Pyridin-Einwirkungsprodukt in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 106.5°. Eine Brombestimmung gab folgendes Resultat: 0.0820 g Sbst.: 0.0930 g AgBr. Gef. 48.26% Br, berechnet für eine Monobromcrotonsäure 48.49%. Von den vier bekannten Monobromcrotonsäuren liegt die α -Bromcrotonsäure vor, deren Schmelzpunkt in der Literatur zu 106.5° angegeben ist.

Ebenso glatt verläuft die Einwirkung von Pyridin auf Dibrombuttersäure bei gewöhnlicher Temperatur; es entsteht wiederum α -Bromcrotonsäure. Läßt man eine Lösung von 2 g der Säure in 4 ccm Pyridin 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und krystallisiert dann das Bromwasserstoff-Abspaltungsprodukt³⁾ aus heißem Wasser um, so erhält man spitze, farblose Nadeln vom Schmp. 105°, deren Eigenschaften und Bromgehalt auf die α -Bromcrotonsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{COOH}$ stimmen.

0.1221 g Sbst.: 0.1385 g AgBr.

Bor. Br 48.49. Gef. Br 48.27.

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 233 [1866].

²⁾ Wahrscheinlich ist die Reaktion schon in viel kürzerer Zeit vollendet.

³⁾ Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wird in diesem Falle bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt.

3. Einwirkung von Pyridin auf α,β -Dichlor-hydrozimtsäure (Schmp. 162—163°).

Die Darstellung der α,β -Dichlorhydrozimtsäure erfolgt zweckmäßig nach den Angaben von Erlenmeyer¹⁾ durch Einwirkung von Chlor auf in Schwefelkohlenstoff gelöste Zimtsäure. Der Körper bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 162—163°.

Die Dichlorhydrozimtsäure ist viel beständiger gegen Pyridin als die Dichlorbuttersäure. Läßt man eine Lösung der Dichlorhydrozimtsäure in Pyridin tagelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen — der Versuch wurde bis zu 12 Tagen ausgedehnt — und arbeitet dann die Reaktionsmasse auf, so resultiert unverändertes Ausgangsmaterial. Erhitzt man aber Säure und Pyridin mit einander, so findet auch in diesem Falle Chlorwasserstoff-Abspaltung statt.

Man erwärmt eine Lösung der Säure (2 g) in Pyridin vier bis sechs Stunden lang im siedenden Wasserbad und dampft dann zur Trockne ein. Es hinterbleibt eine sirupöse Masse, welche beim Verreiben mit konzentrierter Salzsäure ein weißes, krystallinisches Pulver gibt. Krystallisiert man dasselbe aus Ligroin oder aus Wasser um, so erhält man schöne, farblose Nadeln, die bei 138—139° schmelzen.

Nach dem Aussehen und dem Schmelzpunkt der Substanz zu schließen, liegt hier die α -Chlor-zimtsäure, $C_6H_5.CH:CCl.COOH$, vor, deren Schmelzpunkt je nach dem Autor zu 136—137°²⁾ oder zu 138—139°³⁾ angegeben wird. Das Anilid des Reaktionsproduktes, farblose Nadeln vom Schmp. 118°, erwies sich als identisch mit dem in der Literatur beschriebenen α -Chlor-zimtsäureanilid (Schmp. 116—116.5°). Die Chlorbestimmung der Säure ergab folgendes Resultat:

0.1131 g Subst.: 0.0911 g AgCl.

$C_6H_5.C_2HCl.COOH$. Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.92.

4. Einwirkung von Pyridin auf α,β -Dibrom-hydrozimtsäure (Schmp. 195°).

Zur Darstellung der α,β -Dibromhydrozimtsäure läßt man nach Fittig und Binder⁴⁾ auf eine Lösung von Zimtsäure in Schwefelkohlenstoff Brom einwirken. Glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 195°.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1867 [1881].

²⁾ Michael und Pendleton, Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 64 [1889].

³⁾ Forrer, diese Berichte 16, 854 [1883]; Naar, diese Berichte 24, 249 [1891].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 195, 140 [1879].

Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus Dibromhydrozimtsäure und Pyridin einfach ein Pyridinsalz der Säure¹⁾, ohne daß eine tiefergehende Einwirkung erfolgt. Dasselbe Pyridinsalz bildet sich, wenn man die Säure mit wenig Pyridin auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt und dann die Flüssigkeit sofort abkühlt. Setzt man aber die Erwärmung einige Zeit fort, so findet eine heftige Reaktion statt, und die Masse färbt sich dunkelbraun. Aus dem Reaktionsprodukt konnten Zimtsäure und α -Bromzimtsäure isoliert werden.

Man erhitzt 25 g Dibromhydrozimtsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 50 g Pyridin. Unter heftiger Kohlensäure-Entwicklung bildet sich eine braune Masse, welche man auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens eindampft und dann mit Wasser verdünnt. Zur dunkelbraun gefärbten Lösung gibt man soviel Soda, daß sie alkalisch reagiert, zieht sie mehrfach mit Äther aus und säuert sie mit Salzsäure an. Es fällt ein braunschwarzes bis schwarzes Pulver aus, welches aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Man erhält farblose, flache, bromhaltige Nadeln, die im Intervall von 95—115° schmelzen. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, liegt ein Gemenge von Zimtsäure und α -Bromzimtsäure vor; das Hauptprodukt der Reaktion ist Zimtsäure.

Eine Trennung beider Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus wäßriger Lösung gelingt nicht. Dagegen läßt sich durch fraktionierte Fällung einer ammoniakalisch-wäßrigen Lösung des Säuregemisches mit Salzsäure wenigstens ein Teil der Zimtsäure rein abscheiden. Die Zimtsäure ist weniger stark sauer als die α -Bromzimtsäure, so daß sie mit Salzsäure zuerst ausfällt. Die letzten Salzsäure-Fällungen sind relativ reich an α -Bromzimtsäure; werden sie noch mehrfach mit Salzsäure umgefällt, so gelingt es, weitere Mengen Zimtsäure abzutrennen; in reinem Zustand aber kann man die α -Bromzimtsäure so nicht erhalten. Schließlich zeigte es sich, daß sich die beiden Säuren mit Hilfe ihrer Bariumsalze von einander trennen lassen.

Das Säuregemisch (8.5 g aus 30 g Dibromhydrozimtsäure) wurde in wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Chlorbarium (12 g) versetzt. Es fiel ein dicker, weißer Niederschlag aus, dessen Filtrat auf Zusatz von Salzsäure eine reichliche Fällung von Zimtsäure gab (4.5 g); sie kristallisierte aus Wasser in schönen, glänzenden, halogenfreien Blätchen vom Schmp. 134°. Der Bariumsalz-Niederschlag

¹⁾ Die Komponenten wurden bis zu 6 Tagen in Berührung mit einander gelassen.

wurde mit Salzsäure umgesetzt, das erhaltene Säuregemisch¹⁾ noch zweimal mit Bariumchlorid behandelt und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es schieden sich farblose, lange, glänzende, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 130—131° ab. In ihnen lag fast reine α -Bromzimtsäure vor, deren Schmelzpunkt in der Literatur ebenfalls zu 130—131° angegeben wird. Eine Mischprobe der α -Bromzimtsäure und des Pyridin-Einwirkungsproduktes gab keine Depression; der Bromgehalt der Substanz kam dem theoretischen Wert sehr nahe.

0.1118 g Sbst.: 0.0887 g AgBr.

Ber. Br 35.24. Gef. Br 33.77.

5. Umlagerung der α -Chlor-isocrotonsäure (Schmp. 66—67°).

Die α -Chlorisocrotonsäure wurde nach dem Verfahren von Wislicenus²⁾ durch Einwirkung von Kali auf Crotonsäuredichlorid dargestellt. Wir erhielten sie durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser in Form schöner, farbloser Nadeln vom Schmp. 66—67°; Wislicenus gibt als Schmp. 66.2—66.5° an. Sie läßt sich dadurch leicht von der stereoisomeren α -Chlorcrotonsäure (Schmp. 99.2°) unterscheiden, daß sie im Gegensatz zu der letzteren in absolut-alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali keinen Niederschlag gibt; die Lösung der Chlorcrotonsäure wird durch dieses Reagens weitgehend gefällt, es bildet sich das in absolutem Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz derselben.

Wie der folgende Versuch zeigt, läßt sich die α -Chlorisocrotonsäure durch eine Lösung von salzsaurem Pyridin in Pyridin schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt in die isomere α -Chlorcrotonsäure umwandeln.

Die Säure wurde in Pyridin gelöst, eine der Säuremenge gleiche Quantität salzsaures Pyridin hinzugegeben und die Lösung ca. 7 Tage lang in verschlossenem Gläschen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert, mit Salzsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers blieben lange, farblose Krystallnadeln zurück, die bei ca. 92° weich wurden und bei 98—99° schmolzen. Da die α -Chlorcrotonsäure bei 99.2° schmilzt, so war also völlige Umlagerung eingetreten. Das zeigte auch der Umstand, daß die alkoholische Lösung der Krystallnadeln mit alkoholischem Kali

¹⁾ Das Säuregemisch zeigte einen Bromgehalt von 21.56%, während sich für Bromzimtsäure 35.24% berechnet; es enthielt also noch relativ viel Zimtsäure.

²⁾ Ann. d. Chem. 248, 288 [1888].

eine reichliche Fällung des Kaliumsalzes gab, während die Lösung des Ausgangsproduktes auf Zusatz des Reagens klar blieb.

Ebenso glatt verlief die Umlagerung der Allosäure, als sie mit Pyridin und salzsaurem Pyridin 6 Stunden lang auf dem Wasserbad im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt wurde. Das Reaktionsprodukt schmolz bei 98—99°; es bildete lange, farblose Nadeln, die mit alkoholischem Kali eine starke weiße Fällung gaben.

Es wurden auch Versuche angestellt, um die β -Chlor-isocrotonsäure¹⁾ (Schmp. 59°) mit Pyridin und salzsaurem Pyridin umzulagern, jedoch ohne Erfolg. So wurde die Pyridinlösung gleicher Mengen von β -Chlor-isocrotonsäure und salzsaurem Pyridin einen Tag lang auf dem Wasserbad erbitzt. Als nun die Reaktionsmasse nach den obigen Angaben aufgearbeitet wurde, resultierte unveränderte Chlor-isocrotonsäure.

Ebenso führte ein analoger Umlagerungsversuch der normalen β -Chlor-crotonsäure (Schmp. 94—94.5°)¹⁾ in die Isosäure nicht zum Ziel.

6. Umlagerung der α -Brom-isocrotonsäure (Schmp. 92°).

Die α -Brom-isocrotonsäure wurde nach dem Verfahren von Michael und Norton²⁾ durch Einwirkung von Kali auf Crotonsäuredibromid dargestellt. Wir erhielten sie nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 92°. Zur Unterscheidung der α -Brom-isocrotonsäure (Schmp. 92°) und der stereoisomeren α -Brom-crotonsäure (Schmp. 106.5°) von einander wurde die Tatsache benutzt, daß nur die letztere Säure in absolut-alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali eine Fällung von glänzenden, weißen Blättchen gibt.

Die Umlagerung der α -Brom-isocrotonsäure in die stereoisomere, höher schmelzende Form gelang folgendermaßen: Die Säure wurde in Pyridin gelöst, die zur Säuremengegleiche Quantität salzsaures Pyridin hinzugegeben und die Lösung 3 Tage lang im verschlossenen Gläschen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit so lange über Schwefelsäure gestellt, bis das Pyridin verdunstet war (Zeitdauer ca. 1 Tag). Die Lösung des Rückstands in Wasser wurde mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert, mit Bromwasserstoffsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine krystallinische, farblose Masse, deren Schmelzpunkt bei 104—107.5° lag; aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildete das Reaktionsprodukt schöne, farblose Nadeln

¹⁾ Michael und Schulthess, Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 236 [1892].

²⁾ Amer. Chem. Journ. 2, 113 [1880—1881].

vom Schmp. 107—108°. Vergleicht man diesen Schmelzpunkt mit dem der α -Brom-crotonsäure, der in der Literatur zu 106.5° angegeben wird, so sieht man, daß völlige Umlagerung eingetreten war. Mit dieser Annahme stimmt überein, daß die alkoholische Lösung des Reaktionsprodukts mit alkoholischem Kali einen reichlichen Niederschlag von glänzenden, weißen Blättchen gab, während die Lösung des Ausgangsmaterials unter den gleichem Umständen klar blieb.

Ein weiterer Versuch zeigte, daß die Umlagerung der α -Brom-isocrotonsäure auch mit Pyridin allein vor sich geht, jedoch verläuft sie bei Gegenwart von salzsaurem Pyridin viel schneller.

Die Lösung der Säure in Pyridin wurde 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und das Reaktionsprodukt genau nach den obigen Angaben aufgearbeitet ¹⁾. Der ätherische Rückstand zeigte diesmal einen Schmelzpunkt von 65°; als er aus Wasser umkrystallisiert wurde, entstand eine Fraktion, die unter vorhergehendem Erweichen bei 90° schmolz und eine zweite, deren Schmelzpunkt bei 64—65° lag. Beide Fraktionen gaben in absolut-alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali allmählich eine, wenn auch geringe, Fällung von weißen Blättchen, ein Zeichen, daß sich die Brom-isocrotonsäure partiell in die stereoisomere, höher schmelzende Form umgewandelt hatte. Bei Gegenwart von salzsaurem Pyridin ist die Umlagerung der Säure in der gleichen Zeit vollständig (siehe oben).

7. Umlagerung der α -Chlor-allozimtsäure (Schmp. 111°).

Zur Darstellung der stereoisomeren α -Chlor-zimtsäuren verwendet man zweckmäßig das Verfahren von Sudborough und James ²⁾. Man läßt auf Zimtsäuredichlorid alkoholisches Kali einwirken und trennt die beiden nebeneinander entstehenden α -Chlor-zimtsäuren mit Hilfe der Bariumsalze. Die Allosäure bildet schöne, farblose Blättchen vom Schmp. 111°, die normale Säure farblose Nadeln, die bei 138° schmelzen.

Eine Probe der Allosäure (Schmp. 111°) wurde 4 Stunden lang mit Pyridin auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das Pyridin abgedampft, der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure verrieben und die so in Freiheit gesetzte Säure aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es schieden sich farblose Blättchen aus, die fast denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial besaßen; es war also keine Umlagerung eingetreten.

¹⁾ Die beiden Umlagerungsversuche wurden vollständig parallel durchgeführt.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 107 [1906].

Ein positives Resultat wurde aber erhalten, als zur Pyridinlösung der Säure salzsaures Pyridin gegeben wurde. Eine Pyridinlösung gleicher Mengen von Allosäure und salzsaurem Pyridin wurde 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde das Pyridin abgedampft und der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure verrieben. Es bildete sich ein weißes, krystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 85.5° , also erheblich tiefer als der des Ausgangsproduktes (111°) lag. Als nun dieses Pulver von neuem 2 Stunden lang bei Wasserbad-Temperatur mit Pyridin und salzsaurem Pyridin behandelt wurde, stieg der Schmelzpunkt der Säure auf 125° , um nach weiteren 2 Stunden Versuchsdauer den Wert $135\text{--}137^{\circ}$ anzunehmen. Die Umlagerung war nun vollständig; aus heißem Wasser krystallisierte das Reaktionsprodukt in schönen, farblosen, einheitlichen Nadeln vom Schmp. $137\text{--}138^{\circ}$.

8. Umlagerung der α -Brom-allozimtsäure (Schmp. 120°)¹⁾.

Die α -Brom-allozimtsäure wurde nach dem Verfahren von Glaser²⁾ durch Einwirkung von Kalilauge auf Zimtsäuredibromid dargestellt. Man trennt sie von der gleichzeitig entstehenden stereoisomeren α -Bromzimtsäure (Schmp. $130\text{--}131^{\circ}$) durch fraktioniertes Fällen der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure. Sie bildet schöne, farblose Blättchen vom Schmp. 120° .

Mit Pyridin allein läßt sich die Allosäure nicht umlagern. Wird aber die Lösung der Säure in Pyridin mit salzsaurem Pyridin versetzt und dann ca. 6 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt vollständige Umwandlung der Säure in die höher schmelzende stereoisomere Form ein³⁾. Das Reaktionsprodukt gab beim Umkrystallisieren aus Wasser schöne, durchsichtige, farblose Nadeln vom Schmp. 131° . Eine Mischprobe der Nadeln und der Allosäure schmolz bei ca. 100° , zeigte also eine starke Depression.

¹⁾ Die Umlagerung wurde von Frl. S. Tennenbaum durchgeführt.

²⁾ Ann. d. Chem. 143, 330 [1867]; zweckmäßiger ist die Darstellung der α -Brom-allozimtsäure nach der Vorschrift von Sudborough und Thompson (Journ. Chem. Soc. 83, 673 [1903]).

³⁾ Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt nach den Angaben unter 7.