



Ueber
einige Derivate der Bromzimmtsäure.

Chemische
Inaugural-Dissertation

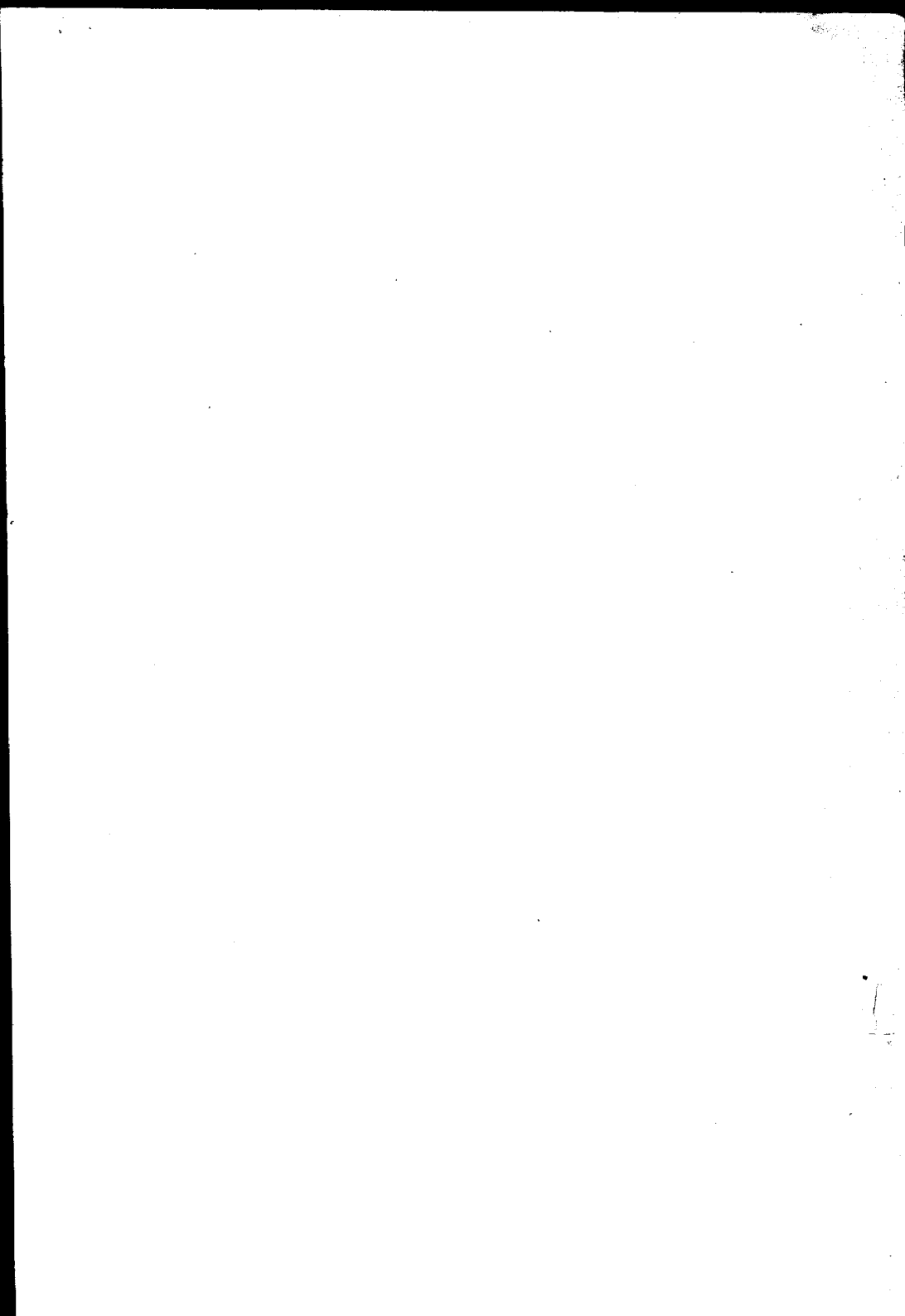
zur Erlangung
der philosophischen Doctorwürde
der
philosophischen Facultät der Universität zu Freiburg

vorgelegt von

Felix Barisch

Hauptmann a. D.
aus Breslau.



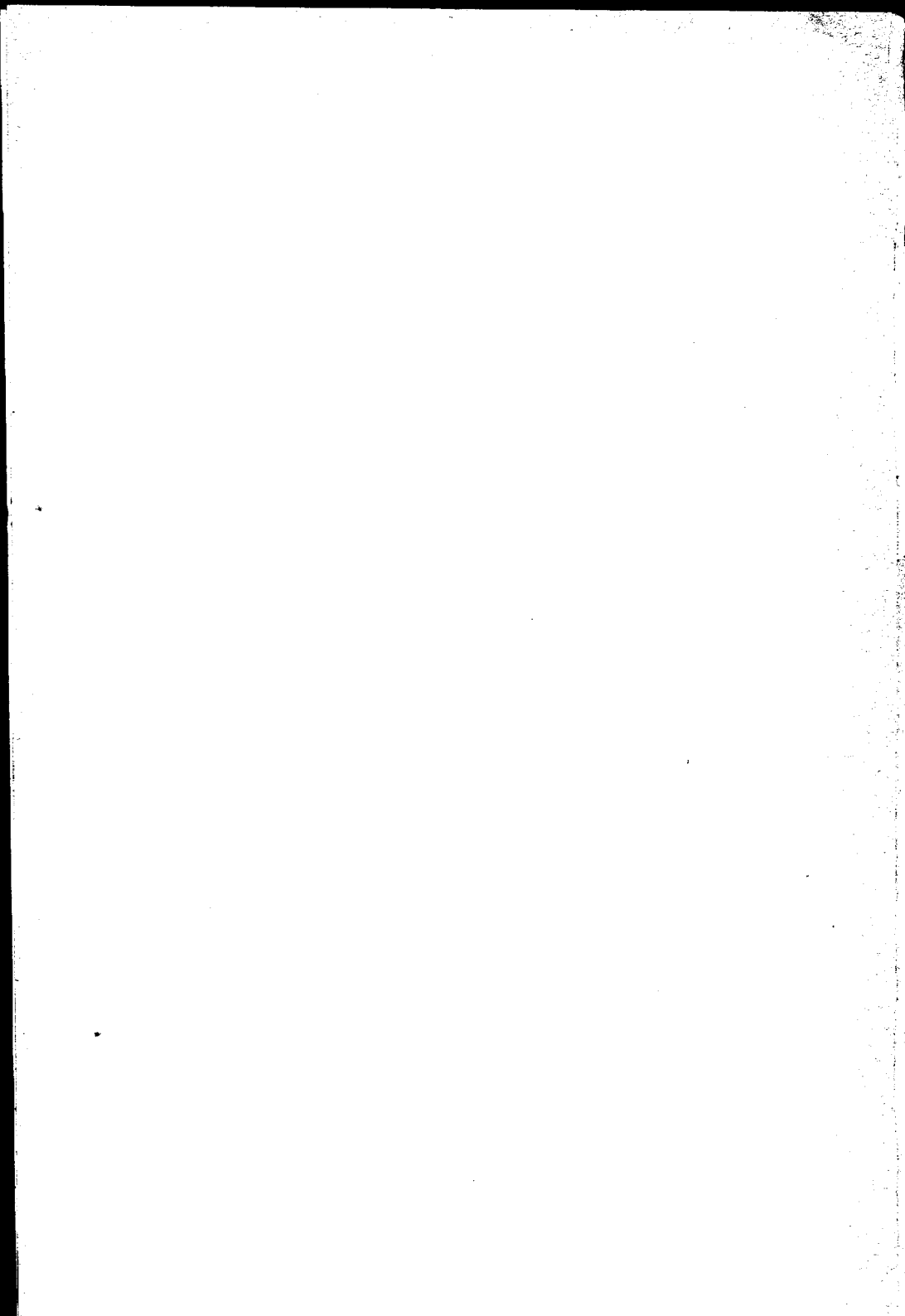


Herrn Professor Dr. V. v. Richter

aus Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

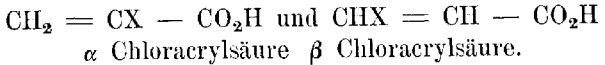


Ueber einige Derivate der Bromzimmtsäure.

Nach den gegenwärtigen, wohl von den meisten Chemikern adoptirten, Anschauungen über die Constitution der chemischen Verbindungen besitzen die sogenannten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen eine derartige Struktur, dass die sich kettenförmig aneinanderreihenden Kohlenstoffatome mit je 2 oder je 3 Affinitäten an einander gebunden sind. Freie Affinitäten werden als nicht existirend ausgeschlossen, da es für alle genügend untersuchten ungesättigten Verbindungen nachgewiesen erscheint, dass die sogenannten freien d. h. additionsfähigen Valenzen zwei verschiedenen, aber benachbarten Kohlenstoffatomen angehören.

Obgleich die Zahl der ungesättigten Verbindungen namentlich für die höheren Glieder eine weit grössere ist, als die, der entsprechenden Grenzverbindungen, so genügte die Annahme von mehrfachen Bindungen doch vollständig zur Erklärung der complicirten Isomerieverhältnisse. — So verhält es sich namentlich mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Acetylenreihe, ja selbst der Benzolreihe. Die zahlreichen in letzter Zeit dargestellten Amylene und Hexylene finden eine vollständig genügende Deutung. In gleicher Weise kann die Struktur der ungesättigten Verbindungen mit einer Seitengruppe d. h. der einwerthigen ungesättigten Alkohole und Säuren (der Reihe des Allylkohols und der Acrylsäure) wenigstens in den bis jetzt ausreichend untersuchten niedern Gliedern — als sicher festgestellt betrachtet werden. Es ergibt sich dies sowohl aus der Synthese derselben, aus gesättigten Verbindungen bekannter Constitution, wie auch aus der umgekehrten Ueberführung der ungesättigten Verbindungen in gesättigte.

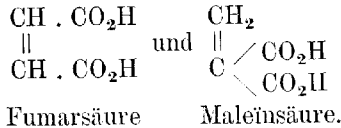
Anders scheint es sich mit denjenigen ungesättigten Verbindungen zu verhalten, welche zwei Seitengruppen enthalten. Schon die monohalogen substituirten Acrylsäuren bieten, den meisten Ueberführungen nach, so eigenthümliche Verhältnisse dar, dass die Existenz je dreier Monochlor- und Monobromacrylsäuren nicht ausgeschlossen erscheint, während die Theorie deren nur je zwei voraussieht:



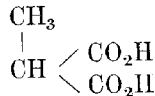
Noch eigenthümlicher ist das Verhalten der ungesättigten zweibasischen Säuren, welche also zwei Carboxylgruppen enthalten. Das niedrigste Glied dieser Reihe stellen die zwei isomeren Säuren $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, die Maleinsäure und Fumarsäure, vor; das zweite Glied bilden die drei isomeren Säuren $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ die Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure.

Ich will hier meine Betrachtungen zuerst nur der Malein- und Fumarsäure zuwenden.

Nach der gegenwärtig meist herrschenden Annahme, dass die Kohlenstoffatome stets vierwerthig sind, dass freie Kohlenstoffaffinitäten nicht, sondern nur eine mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist — ergeben sich für die Struktur der Fumar- und Maleinsäure die zwei Formeln



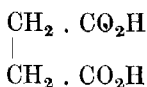
Diese Formeln wurden zuerst von V. v. Richter*) und A. Claus**) aufgestellt. Ersterer wies darauf hin, dass bei dieser Struktur die Maleinsäure durch Addition von 2 H Isobernsteinsäure



geben müsse. Die Fumarsäure schein schon damals, wie auch noch jetzt, als der ersteren Formel entsprechend als Acetylen-dicarbonensäure aufgefasst werden zu müssen, welche durch Wasserstoffaddition nur die gewöhnliche Bernsteinsäure

*) Zeitschrift für Chemie N. F. IV. 453.

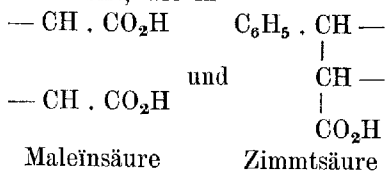
**) Theoretische Betrachtungen zur Systematik der organischen Chemie. pag. 266.



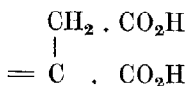
geben konnte. Es gelang aber V. v. Richter nicht, die Maleinsäure in die Isobernsteinsäure überzuführen, sondern Er erhielt sowohl aus der Fumar- als auch aus der Maleinsäure nur die gewöhnliche Bernsteinsäure.

Trotzdem hält Er dafür, dass der Maleinsäure die zweite Strukturformel zukomme und erklärt das abweichende Verhalten durch eine Umlagerung der Maleinsäure in die beständigere symmetrische Fumarsäure — eine Ansicht, die wie weiter gezeigt werden wird, in dem Verhalten der, in einer ähnlichen Beziehung zu einanderstehenden Säuren — der α und β Monobromzimmtsäure — eine Stütze finden dürfte.

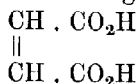
In neuester Zeit ist nun von R. Fittig*) eine andere Ansicht über die Constitution der Maleinsäure ausgesprochen worden. Derselbe kehrt zu einer älteren Ansicht von Kekulé zurück und nimmt an, dass ausser den ungesättigten Verbindungen mit mehrfacher Bindung der Kohlenstoffvalenzen auch solche existenzfähig sein könnten, welche freie Affinitäten aufweisen. Während aber Kekulé (wie auch Glaser) die freien Affinitäten auch auf verschiedene Kohlenstoffatome vertheilte, also gleichsam dreiwertige Kohlenstoffatome annimmt, wie in



schliesst Fittig diese Annahme als unwahrscheinlich aus**) und beschränkt sich auf die Statuirung zweiwertiger Kohlenstoffatome. Er giebt daher der Maleinsäure die Formel



während Er für die Fumarsäure die allgemein angenommene Formel



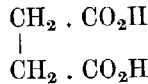
gelten lässt.

*) Annalen der Chemie 188. 95.

**) Annalen der Chemie 188. 100.

Als Beweise für Seine Behauptung führt Fittig folgendes an*):

1. Die Fumar- und Maleinsäure verbinden sich mit H_2 zu derselben nach der Formel



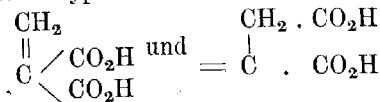
constituirten Bernsteinsäure.

2. Die Fumar- und Maleinsäure liefern durch Vereinigung mit Brom zwei verschiedene Dibrombernsteinsäuren, welche aber beide Substitutionsproducte der gewöhnlichen (Aethylen) Bernsteinsäure zu sein scheinen, da sie beide beim Behandeln mit Natriumamalgam in diese übergehen und umgekehrt beide aus der Aethylenbernsteinsäure beim Erhitzen mit Brom entstehen.

3. Durch Vereinigung mit Bromwasserstoffsäure liefern die Fumar- und Maleinsäure die gleiche Monobrombernsteinsäure.

Einen weiteren Grund für seine Annahme sieht Fittig darin, dass die Maleinsäure sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, sich mit Brom und Bromwasserstoff vereinigt, die Fumarsäure dagegen erst weit schwieriger, erst beim Erhitzen auf 100° . Es könnte dies dafür sprechen, dass in der Maleinsäure freie Affinitäten vorhanden sind, während in der Fumarsäure schon eine Bindung derselben stattfindet.

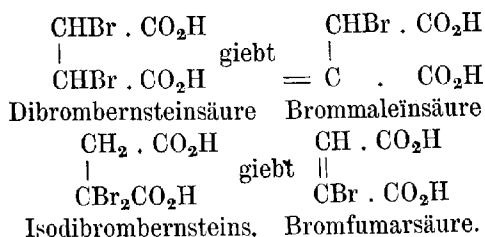
In scheinbarem Widerspruch mit Seiner Strukturformel für die Maleinsäure hält Fittig die Existenz zweier Monobrommaleinsäuren, welche Kekulé aus der Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff erhalten hat. Es muss aber in Betracht gezogen werden, dass keine der beiden für die Maleinsäure hypothetischen Formeln



die Existenz zweier isomerer Monosubstitutionsproducte zulässt und dass die Benennung der von den zwei Dibrombernsteinsäuren derivirenden Verbindungen als Brommaleinsäuren eine unbegründete war.

Fittig hält es daher für wahrscheinlich, dass die sogenannte Isobrommaleinsäure als Bromfumarsäure aufzufassen ist und erklärt die Entstehung der beiden Brommaleinsäuren aus den beiden Dibrombernsteinsäuren durch folgende Formeln:

*) Annalen der Chemie 188. 98.



In der That ist es Fittig gelungen nachzuweisen, dass die aus der Isodibrombernsteinsäure entstehende, die sogenannte Isobrommaleinsäure, die Bromfumarsäure darstelle. Er führt zur Begründung dieser Annahme in einer weiteren Abhandlung*) folgendes an:

1. Monobrommaleinsäure und Isobrommaleinsäure spalten sich beide durch Destillation in Monobrommaleinsäureanhydrid und Wasser, die sich beim Umschütteln zu Monobrommaleinsäure vereinigen.

In ganz gleicher Weise geben Maleinsäure und Fumarsäure bei der Destillation Maleinsäureanhydrid.

2. Beim Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure geht die Brommaleinsäure in Isobrommaleinsäure über. Ganz ähnlich bildet die Maleinsäure bei gleicher Behandlung Fumarsäure.

3. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt addirt Monobrommaleinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff unter theilweiser Umlagerung in Isobrommaleinsäure. Isobrommaleinsäure verbindet sich damit erst beim längeren Kochen; rasch dagegen bei 100°.

Maleinsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt lagert rasch Bromwasserstoff an, indem sie theilweise in Fumarsäure übergeht. Fumarsäure bleibt mit Bromwasserstoff in der Kälte unverändert und verbindet sich damit erst bei 100°.

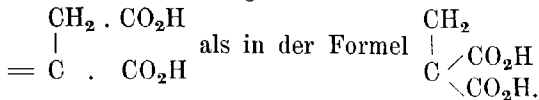
4. Monobrommaleinsäure verbindet sich mit Leichtigkeit mit Brom in der Kälte, bei der Isobrommaleinsäure geht die Vereinigung mit Brom langsam von Statten.

Maleinsäure verbindet sich augenblicklich mit Brom zu Isobrombernsteinsäure unter theilweiser Umlagerung zu Fumarsäure. Fumarsäure und Brom vereinigen sich in der Kälte nur bei lange dauernder Einwirkung.

*) Annalen der Chemie 195. 75.

Nach allem diesem verhält sich die Brommaleinsäure zur Isobrommaleinsäure genau in derselben Weise wie die Maleinsäure zur Fumarsäure, und darf man daher die erstern als ein Derivat der Maleinsäure, die letztern als ein Derivat der Fumarsäure auffassen.

Ferner findet in der That das Verhalten der Maleinsäure einen bessern Ausdruck in der Fittig'schen Formel



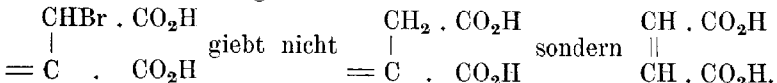
Diese Anschauungen von Fittig sind von weitgehendem Interesse. Indessen stellen sich ihrer unbedingten vollen Annahme einige Bedenken entgegen, deren wichtigste folgende sein dürften:

1. Die Maleinsäureformel von Fittig beruhte auf der Annahme einer möglichen Zweierwerthigkeit der Kohlenstoffatome. Diese Annahme von principieller weitgehender Bedeutung hat sich bis jetzt bei fast allen ungesättigten Verbindungen als unnöthig und nicht stichhaltig erwiesen. Nach derselben wäre die Existenz zahlreicher isomerer Verbindungen vorauszusehen, die es auf keine Weise darzustellen gelingt. Ich erinnere nur an das hypothetische Methylen, das Aethyliden, die Propylidene etc.)*

2. Die alte Formel der Maleinsäure bietet keinen Ausdruck für die Umwandlung der Maleinsäure durch Addition von H_2 in Bernsteinsäure, die Bildung von Monobrombernsteinsäure durch Addition von Bromwasserstoff, ferner das ganz ähnliche Verhalten der Brommaleinsäure gegen H_2 , Brom und Bromwasserstoff.

In allen diesen Fällen kann man nur eine Umlagerung der Maleinsäure in die beständigeere Fumarsäure annehmen.

Aber auch Fittig kann ohne die Annahme von Umlagerungen nicht auskommen. — So erhielt Er aus Monobrommaleinsäure mittelst Natriumamalgam Fumarsäure und nicht Maleinsäure



Er nimmt daher Umlagerungen an und sagt**): „Die Bildung von Fumarsäure aus der Monobrommaleinsäure ist nur der Leichtigkeit zuzuschreiben, mit der die Maleinsäure in die, einem stabileren Gleichgewicht der Atome entsprechende Fumarsäure übergeht.“

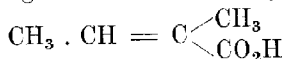
*) V. v. Richter, Lehrb. der organ. Chemie. S. 27.

**) Annalen der Chemie 195. 78.

Wenn aber bei einer Reaktion eine Umlagerung stattfindet, so ist es nicht ausgeschlossen, dass eine solche auch bei andern Reaktionen eintritt.

Besonders interessant ist in dieser Beziehung eine Beobachtung von Wallach.*) Er erhielt aus malcinsäurem Silber mittelst Silberjodid ganz denselben Aether wie aus fumarsäurem Silber. Also auch hier wieder eine Umlagerung bei einer Reaktion, wo eine solche am wenigsten zu erwarten war. In ähnlicher Weise erhielt ich, wie weiter unten gezeigt werden wird, aus der sogenannten β Bromzimmtsäure in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure denselben Aether wie aus der α Bromzimmtsäure.

Beschränkt man ferner seine Aufmerksamkeit nicht nur, wie es Fittig thut, auf die Maleinsäure, sondern berücksichtigt auch andere ungesättigte Verbindungen — so findet man, dass die Annahme zweiwerthiger Kohlenstoffatome keineswegs zur Erklärung des eigenthümlichen Verhaltens derselben genügt, sondern in zahlreichen Fällen das Stattfinden von Umlagerungen nicht umgangen werden kann. Es sei hier namentlich die Angelicasäure und die sogenannte Tiglinsäure oder Methylcrotonsäure:



angeführt. Beide Säuren geben mit Brom, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff ganz dieselben Produkte**) ein Verhalten, das durch keine Strukturformel, sondern nur durch die leichte Umlagerungsfähigkeit der Angelicasäure in die Tiglinsäure Erklärung findet.

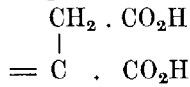
3. Für die Annahme eines zweiwerthigen Kohlenstoffatoms in der Maleinsäure führt Fittig ferner die leichte Additionsfähigkeit von Brom und Bromwasserstoff an.***) Indessen zeigen die meisten ungesättigten Verbindungen, in denen durchaus keine ungesättigten Affinitäten anzunehmen sind, wie die Alcyene das gleiche Verhalten und dürfte daher die Verschiedenheit der Maleinsäure und der Fumarsäure in ihrer Additionsfähigkeit viel eher auf der verschiedenen Stellung der Carboxylgruppen beruhen.

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XI. 1644.

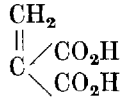
**) Annal. d. Chemie 195. 128 und Schmidt, Berichte der berl. chem. Gesellsch. X. 835.

***) Annal. der Chemie 195. 129.

4. Giebt man mit Fittig die Existenz einer Verbindung



zu, so muss jedenfalls auch die Säure



als existenzfähig erachtet werden.

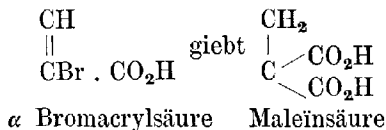
Es müssen daher drei Säuren $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ existiren und dürfte es, ehe solche Isomeren constatirt sind, zu frühzeitig sein, eine neue Fundamentalhypothese in die Strukturtheorie einzuführen — zumal da auch diese nicht geeignet ist, allen Thatsachen Genüge zu leisten.

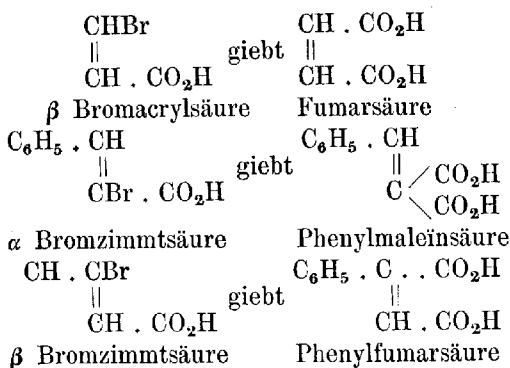
Aus allen diesem ergibt es sich, dass die Frage über die Struktur der Maleinsäure noch nicht spruchreif ist, sondern dass es geboten erscheint, zuerst weiteres Material zur Entscheidung dieser für die Strukturverhältnisse im Allgemeinen so wichtigen Frage zu sammeln.

Auf Veranlassung und unter Anleitung des Herrn Professor v. Richter unternahm ich es daher, die der Maleinsäure und Fumarsäure entsprechenden Verbindungen in der Benzolreihe, welche bis jetzt noch nicht bekannt sind, darzustellen.

Die grosse Beständigkeit der Benzolverbindungen, ihre Fähigkeit, meist reine normale Reaktionen einzugehen, liessen erwarten, constante und sichere Resultate zu erzielen.

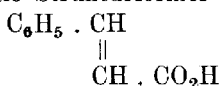
Ein Weg zur Darstellung der ungesättigten Dicarbonsäuren $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H} \begin{array}{l} \swarrow \text{CO}_2\text{H} \\ \searrow \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ war gegeben durch die von Glaser dargestellten zwei Monobromzimmtsäuren. Dieselben stehen zueinander in derselben Beziehung wie die zwei theoretisch möglichen Monobromacrylsäuren und konnte man erwarten aus denselben durch Ersetzung der Bromatome durch Carboxylgruppen die Analoga der Maleinsäure und der Fumarsäure in der Benzolreihe zu erhalten, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist.





Ueber die Constitution der Zimmtsäure.

Ehe ich zur Beschreibung meiner Untersuchungen gehe, will ich zuerst die Constitution der als Ausgangspunkt dienenden Zimmtsäure discutiren. In Bezug auf diese herrschten längere Zeit Meinungsverschiedenheiten, in der Hauptsache dahin gehend, ob in der Zimmtsäure die beiden freien Affinitäten der Seitenkette nur einem oder zweien Kohlenstoffatomen angehören. Erlenmeyer stellte zuerst die Strukturformel



auf, ohne dieselbe weiter zu begründen.

Umfassendere Untersuchungen über die Constitution der Zimmtsäure wurden dann von Glaser ausgeführt und in drei Abhandlungen*) niedergelegt.

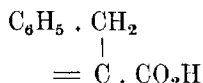
In der ersten derselben führt Er einige Gründe an, mittelst welcher die Annahme freier Affinitäten in dem Molekül der Zimmtsäure vertheidigt werden kann. Er sagt, dass wenn man wie Erlenmeyer**) annimmt, zwei Kohlenstoffatome seien, durch je zwei ihrer Affinitäten mit einander verbunden, dies eine innigere Bindung der Kohlenstoffatome unter sich, eine grössere Widerstandsfähigkeit zur Folge haben müsste. Dem sei aber nicht so, im Gegentheil zersetze sich die Zimmtsäure durch Wärme und Oxydationsmittel leichter als z. B. die Hydrozimmtsäure (Phenyl-

*) Annalen der Chemie 143. 325; 147. 78; 154. 137.

**) Annal. d. Chemie 137. 351.

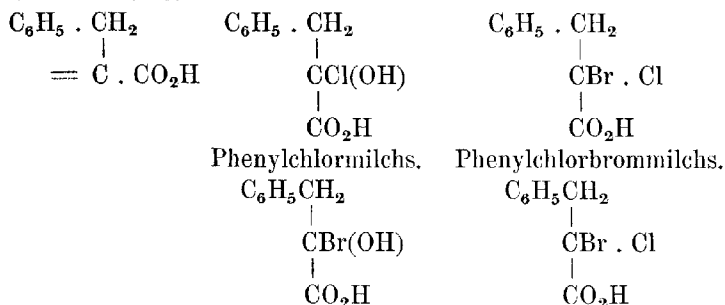
propionsäure). Ausserdem fänden durch Annahme von freien Affinitäten nicht nur hier, sondern auch in der Oelsäurereihe die Additionsfähigkeit sowie das häufige Auftreten von Polymerien bei diesen Verbindungen (Styrol, Distyrol, Metastyrol, Acrolein und seine Polymere) die ungezwungenste Erklärung.

Es scheint Ihm somit die Formel



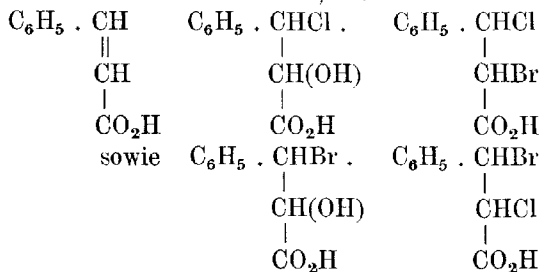
als vor der Hand die annehmbarste.

In einer zweiten Abhandlung sucht Glaser die Annahme freier Affinitäten an demselben Kohlenstoffatom näher zu begründen. Nach Darstellung von substituirten Phenylmilchsäuren (durch Addition von unterchloriger resp. unterbromiger Säure zu Zimmtsäure) wird dargethan, dass sowohl aus Phenylchlormilchsäure als auch aus der Phenylbrommilchsäure durch Behandeln derselben mit rauchender Brom resp. Chlorwasserstoffsäure dieselbe Phenylchlorbrompropionsäure entsteht. Man komme so zu den Formeln



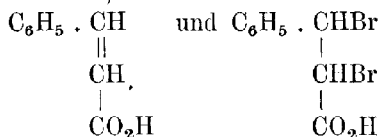
Phenylbrommilchs. Phenylchlorbrommilchs.

wonach also Chlor und Brom mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Nimmt man dagegen doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome der Seitenkette an, also

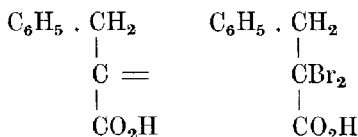


so erhält man zwei verschiedene Phenylchlorbrompropionsäuren, welche die Atome des Chlor und des Brom mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen in umgekehrter Weise verbunden hätten, also der Theorie nach isomere Verbindungen geben müssten entgegen dem vorliegenden Resultat.

Demnach würden die Thatsachen die Formel von Glaser bestätigen; — dennoch spricht Er sich in einer dritten Abhandlung für die Formel von Fittig aus. Entscheidend war dafür wahrscheinlich der Umstand, dass aus dem Zimmtsäuredibromid durch Eintragen in alcoholiche Kalilösung zwei Monobromzimmtsäuren entstehen, eine Thatsache, die sich wohl aus den Formeln



nicht aber aus den Formeln



erklären lässt.

Eigene Untersuchungen.

Darstellung der Zimmtsäure.

Für die Darstellung der Zimmtsäure ist der flüssige Storax das bei weitem ergiebigste Material. Derselbe enthält neben einem Harz als Hauptbestandtheile freie Zimmtsäure und Styracin (Zimmtsäurezimmtester). Erstere wird leicht von verdünnter Natronlauge aufgelöst, letzterer erfordert zur Umwandlung in Zimmtsäure und Zimtalkohol längeres Kochen mit concentrirter Natronlauge. — Es wurde der flüssige Storax in einem eisernen Kessel mit Actznatron acht Stunden lang unter Ergätzen des verdampften Wassers gekocht, darauf mit viel Wasser übergossen. Wenn sich die unlösliche Masse abgesetzt hatte, wurde die darüber stehende Flüssigkeit abgossen. Der Rückstand wurde in gleicher

Weise immer unter neuem Zusatz von neuem Aetznatron noch so oft behandelt, als Salzsäure in einer Probe der gelblichen Lösung noch einen erheblichen Niederschlag hervorbrachte. Aus den gesammelten mit einander gemengten Flüssigkeiten wurde mit wenig Salzsäure zunächst das gelöste Harz ausgefüllt und aus dem Filtrat die immer noch unreine Zimmtsäure durch Salzsäure niederschlagen.

Zur weiteren Reinigung wandte ich nach Trocknen derselben kochendes Petroleum-Benzin an, in welchem die vorher mitausgefallenen Unreinigkeiten als braune Masse zurückblieben, die Zimmtsäure aber beim Erkalten der Lösung sich krystallinisch ausschied.

Da das Präparat noch immer nicht ganz weiss war, krystallisierte ich es nochmals aus kochendem Wasser unter Anwendung eines Warmfilters um und erhielt aus der erkalteten Lösung die Säure in farblosen perlglänzenden Blättchen. Dieselben schmolzen im Kapillarröhrchen bei 133°.

Darstellung von Zimmtsäuredibromid.

Erlenmayer*) und Schmitt**) haben nachgewiesen, dass die Zimmtsäure ebenso wie andere ungesättigte Säuren sich direkt mit einem Molekül Wasserstoff oder Brom verbindet. Glaser***) stellte das Zimmtsäuredibromid in der Weise dar, dass er reine Zimmtsäure auf einem Teller oder einer flachen Schale ausbreitet, unter einer Glasglocke Bromdämpfen aussetzte und den Apparat so lange stehen liess, bis die berechnete Menge Brom verschwunden war. Es dauerte dies bei Anwendung von etwa 30 Gramm Säure ungefähr acht Tage und noch immer war nicht alle Zimmtsäure in Dibromid umgewandelt; man hatte immer noch kein reines Produkt.

Ich habe deshalb ein anderes Verfahren eingeschlagen, indem ich die reine Zimmtsäure fein gepulvert in Schwefelkohlenstoff eintrug und unter öfterm Umschütteln die berechnete Menge flüssigen Broms successive in geringem Ueberschuss zufügte und die leicht zugekorkten Glaskolben 24 Stunden stehen liess. Es entwickelte sich auf diese Weise nur wenig Bromwasserstoff, namentlich wenn sämtliche Substanzen vorher sorgfältig getrocknet waren und etwaige Erwärmung beim Zufügen von Brom vermieden wurde.

*) Zeitschrift der Chemie 1863. 307.

**) Annalen der Chemie 127. 319.

***) Annalen der Chemie 143. 330.

Nach dieser Methode erhielt ich das der angewandten Menge entsprechende Gewicht von Zimmtsäuredibromid, nach Absaugen des Schwefelkohlenstoffs in Form eines weissen Pulvers, welches sich ähnlich wie Stärkemehl anföhlte und nach Auflösen in kochendem Alkohol vollständig rein in rhombischen Blättchen auskrystallisirte und bei 201° unter Zersetzung schmolz. Um mich von der Reinheit des Präparates zu überzeugen, machte ich eine Brombestimmung. Die Substanz wurde mit Aetzkalk geglöh't und die Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die weitere Ausführung der Analyse geschah maassanalytisch und zwar nach Vollhart durch Versetzen der Lösung mit überschüssiger titrirter Silberlösung und Zurücktritiren mit Rhodanammonium-Lösung bis das als Indikator zugesetzte schwefelsaure Eisenoxyd die rothbraune Farbe des Eisenrhodanits zeigte. Es entsprach

1 cc. Rhodanammoniumlösung
 1 cc Silberlösung = 0,006924 Ag
 = 0,0051288 Br.

1. Substanz 0,255 Gramm.

Zugesetzt wurden 30 cc. Silberlösung. Zum Zurücktritiren wurden verbraucht

4 cc. Rhodanammoniumlösung,
 also zum Sättigen des Broms

26 cc. Ag NO₃ Lösung =
 0,133349 Br =
 52,3 p. C.

2. Substanz 0,2115 Gramm.

Zum Zurücktritiren wurden verbraucht

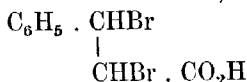
8,75 cc. Rhodanammoniumlösung,
 also zum Sättigen des Broms

21,25 cc. Ag NO₃ =
 0,108987 Br. =
 51,5 p. C.

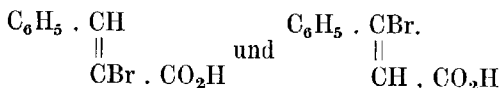
Berechnet enthält die Verbindung 51,95 p. C. Das erhaltene Präparat war also vollkommen rein.

Darstellung der beiden Monobromzimmtsäuren.

Führt man diese Dibromzimmtsäure, welcher die Struktur



zukommt, durch Entziehung von Bromwasserstoff in eine ungesättigte Verbindung über, so können, vorausgesetzt, dass zwischen zwei Kohlenstoffatomen der Seitenkette doppelte Bindung angenommen wird, folgende Fälle in Bezug auf die Stellung des Broms eintreten.



Es ergeben sich somit die von Glaser*) dargestellten beiden isomeren Monobromzimmtsäuren.

Ich habe zu diesem Behufe die von Glaser angegebene Methode angewandt, indem ich je 50 Gramm des Zimmtsäuredibromids in wenig kochendem Alkohol löste und die äquivalente Menge Aetzkali in alkoholischer Lösung zufügte. Durch die hierbei stattfindende Reaktion erhitzt sich die Masse zum Sieden; man überlässt nunmehr das Gemenge einige Minuten sich selbst und giesst es dann in kaltes Wasser. Wenn nun nach annähernder Neutralisation mit Salzsäure die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, und die gelbe Salzmasse mit Wasser ausgezogen wird, so sollen nach Glaser geringe Mengen eines harzartigen Körpers zurückbleiben. Ich habe stets beim Eindampfen der Flüssigkeit statt des Harzes beträchtliche Mengen eines gelben Oeles erhalten, welches sich auf dem Boden der Schale ansammelte. Dasselbe erwies sich, wie weiter gezeigt wird, als β Monobromstyrol.

Aus der, nach dem Abdampfen zurückbleibenden, gelben Salzmasse wurden nun die Kaliumsalze der beiden Monobromzimmtsäuren mit destillirtem Wasser ausgezogen und die Säuren selbst durch Salzsäure gefällt. Um festzustellen, ob bei dieser Darstellung ausser Monobromzimmtsäure keine andere Säure (Phenylpropionsäure, Zimmtsäure) entstanden sei, wurde ein Theilchen des Gemenges umkrystallisirt und in Bezug auf seinen Bromgehalt analysirt. Die Analyse geschah wie oben angegeben.

1 cc. Rhodanammoniumlösung war gleich

1 cc. der Silberlösung = 0,006924 Ag

= 0,0051288 Br.

I. Substanz 0,2341 Gramm.

Nach Glühen mit Kalk und Auflösen in Salpetersäure wurden 20 cc. Silberlösung zugesetzt. Zum Zurücktitriren verbraucht

*) Annalen der Chemie 143. 330.

4 cc. Rhodanammoniumlösung; also zum Sättigen des Broms 16 cc. Silberlösung = 0,082061 Br. = 35,05 p. C.

II. Substanz 0,2243 Gramm.

Zugefügt wurden 20 cc. Silberlösung. Zum Zurücktitriren verbraucht 4,75 cc Rhodamoniumlösung; also zum Sättigen des Broms

15,25 cc Silberlösung =
0,078213 Br. = 34,87 p. C.

Berechnet enthält die Verbindung 35,24 p. C. Demnach war nur Monobromzimmtsäure entstanden.

Zur Trennung der beiden Bromzimmtsäuren benutzte ich die verschiedene Löslichkeit ihrer Ammoniumsalze in Wasser, ein Verfahren, welches von Glaser zur Reinigung der α Bromzimmtsäure angewandt worden ist.

Es wurde das durch Salzsäure ausgefüllte Gemenge der beiden Säuren in kochendem Ammoniak gelöst; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Ammoniumsalz der α Bromzimmtsäure in baumartig verästelten Krystallen ab, während das leicht lösliche Ammoniumsalz der β Säure in der Mutterlauge zurückbleibt. —

Aus dieser wurde nach Abfiltriren der Krystalle, welche reine α Bromzimmtsäure enthalten, durch fraktionirte Fällung mit Salzsäure zunächst eine geringe Menge noch gelöst gebliebener α Säure in Form von weissen Flocken abgeschieden. Die bei weiterem Zusatz von Salzsäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit entstehenden öligen Tropfen sind ein Gemenge von α und β Säure. Statt dieser Tröpfchen zeigt sich jedoch bald ein krystallinischer Niederschlag; es ist nun nöthig, die klare Flüssigkeit vor dem Gemenge abzufiltriren und kann man nun durch vollständige Sättigung mit Salzsäure reine β Bromzimmtsäure niederschlagen.

Die Säure ist leicht löslich in kochendem Wasser; aus der heissen wässerigen Lösung scheidet sie sich in glänzenden sechsseitigen Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 120° liegt. Das vorher abgeschiedene Gemenge kann mit anderen Portionen vereinigt und die Operation wiederholt werden.

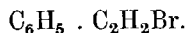
Die Darstellung der reinen α Bromzimmtsäure war leicht. Das schwer lösliche Ammoniumsalz wurde in heissem Wasser gelöst, Salzsäure zugesetzt und die beim Erkalten sich ausscheidende Säure abfiltrirt.

Nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielt ich sie in langen vierseitigen glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit Glaser bei 130—131° lag.

Man erhält auf diese Weise eine beträchtlich grössere Menge von der β als von der α Säure.

**Ueber das
aus den Monobromzimmtsäuren entstehende Monobromstyrol.**

Wie Seite 14 erwähnt, erhielt ich bei der Darstellung der Monobromzimmtsäure ein Oel. Um dasselbe zu reinigen, wurde es mit Wasserdampf überdestillirt, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Nach mehrmaligem Fraktioniren wurde ein constant bei 117—118° unter nur geringer Bromwasserstoff-Entwicklung siedendes Product erhalten. Dasselbe stellte ein schwach gelbliches, stark lichtbrechendes Oel dar, zeigte einen hyacinthenartigen Geruch und enthielt Brom. Eine Brombestimmung erwies es als Monobromstyrol:

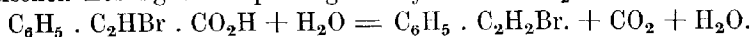


0,3981 Gramm Substanz gaben 0,4098 Ag. Br. =

0,1744 Br = 43,53 p. C.

Berechnet für Monobromstyrol 43,71 p. C.

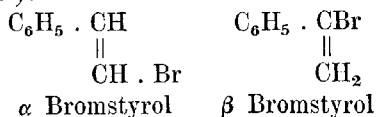
Die Erklärung der Bildung von Monobromstyrol aus Monobromzimmtsäure ist leicht; es findet in der neutralen und alkalischen Lösung eine Spaltung in Styrol und CO_2 statt:



In der That beobachtete ich stets, dass bei der anfangs neutralen wässerigen Lösung der Natriumsalze der Bromzimmtsäuren die Flüssigkeit stark alkalisch wurde und beim weiteren Eindampfen sich beträchtliche Mengen von Monobromstyrol bildeten. Man vermeidet die Zersetzung der Monobromzimmtsäure, wenn man die Lösung beim Eindampfen stets etwas sauer hält.

Schwieriger war die Entscheidung, ob das von mir erhaltene Monobromstyrol mit den zwei schon bekannten identisch ist oder ein drittes isomeres darstellt. Ferner war noch zu entscheiden, ob dasselbe nur aus einer oder aus beiden Monobromzimmtsäuren entsteht.

Bis jetzt sind zwei Monobrom- resp. Monochlorstyrole beschrieben worden*):



*) Annalen der Chemie 154, 163.

Das α Bromstyrol aus Styrolbromid $C_6H_5 \cdot C_2H_3Br_2$ durch Eintragen in alkoholische Kalilösung entstehend besitzt einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und zersetzt sich beim Destilliren. —

Das β Bromstyrol wurde zuerst von Glaser*) durch Kochen von Phenylbibrompropionsäure (Dibromhydrozimmtsäure) mit Wasser erhalten als ein hellgelbes nach Hyacinthen riechendes Oel, welches ungefähr bei 228° siedet. Demnach konnte mein bei $217-18^\circ$ siedendes Styrol ein drittes isomeres darstellen; wahrscheinlich war es aber, da dasselbe seinen sonstigen Eigenschaften nach mit dem Glaser'schen Monobromstyrol übereinstimmt, dass dasselbe identisch ist und der Siedepunkt von Glaser nicht richtig angegeben ist, oder der Unterschied auf einem Druckfehler beruht.

In der That ist diese Vermuthung in letzter Zeit, nachdem ich meine Untersuchungen schon abgeschlossen, von Fittig und Binder**) bestätigt worden. Dieselben fanden, dass das nach Glaser aus Dibromhydrozimmtsäure dargestellte β Bromstyrol sonst alle von ihm angegebenen Eigenschaften besitzt, aber unter geringer Zersetzung bei $219-221^\circ$ siedet. Der geringe Unterschied von 2° mit dem von mir beobachteten Siedepunkt ist aus der Differenz der Thermometer oder des Atmosphärendrucks zu erklären.

Ueberführung der Monobromzimmtsäuren in Phenylpropionsäure.

Durch Kochen der α Bromzimmtsäure (bei 130° schmelzend) mit überschüssiger concentrirter alkoholischer Kalilösung erhielt Glaser***) durch Abspaltung von Bromwasserstoff die von ihm benannte Phenylpropionsäure $C_6H_5C \equiv C \cdot CO_2H$, welche aus Wasser in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 136 bis 137° schmilzt und leicht sublimirt. Dieselbe Säure erhielt Er durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd auf trockenes β Bromstyrol†). Aus der isomeren β Bromzimmtsäure erhielt Glaser durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung eine ölige Säure, von deren weiterer Untersuchung Er Abstand nahm, da sich

*) Annalen der Chemie 154. 168.

**) Annalen d. Chemie 195. 142.

***) Annalen d. Chemie 154. 146.

†) Annalen d. Chemie 140.

Erlenmayer schon früher mit derselben Reaktion beschäftigt und ihre Ausführung sich vorbehalten hatte*).

Da jedoch seitdem nichts hierüber bekannt geworden und es von grösstem Interesse war, zu constatiren, ob wirklich aus der β Bromzimmtsäure eine isomere ölige Phenylpropionsäure, deren Existenz mit den jetzigen Strukturformeln nicht zu vereinigen wäre, entstände, so unternahm ich es, die Angaben zu controlliren, obgleich das nicht im eigentlichen Plane meiner Arbeit lag.

Es wurden 30 Gramm der reinen β Bromzimmtsäure (bei 120° schmelzend) in kochendem Alkohol gelöst, die berechnete Menge alkoholischer Kalilösung in geringem Ueberschuss hinzugefügt und mit Rückflusskühler 8 Stunden lang gekocht, so lange noch die Bildung von Bromkalium wahrzunehmen war. Nach Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene halb feste Masse wurde dann zur Reinigung mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat war milchig getrübt und erfüllte sich beim Erkalten und Stehen mit langen weissen Nadeln, die sich als reine Phenylpropionsäure erwiesen. Sie schmolzen bei 137° und lösten sich leicht in Alkohol und Aether. Die Analyse bestätigte die Formel $C_9H_8O_2$.

Im Sauerstoffgasstrom mit Kupferoxyd verbrannt ergaben:

1. 0,1939 Gramm Substanz 0,5268 CO_2 und 0,076 H_2O
2. 0,2211 Gramm Substanz 0,579 CO_2 und 0,0845 H_2O .

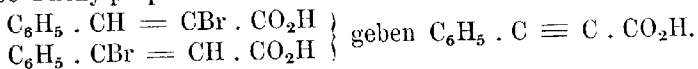
Hieraus ergeben sich für Phenylpropionsäure

	berechnet		gefunden	
C_9	108	73,96	C 74,09	73,64
H_8	6	4,12	H 4,35	4,24
O	32	21,92	O	—

100

Mit Wasserdampf ist die Phenylpropionsäure ziemlich schwer flüchtig. In der wässerigen Mutterlauge von der Krystallisation der Phenylpropionsäure, wie auch in nicht mit Wasser überdestillirtem Rückstande konnte ausser einer geringen Menge Phenylpropionsäure keine andere Säure nachgewiesen werden.

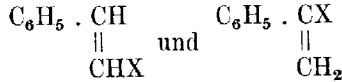
Mithin entsteht sowohl aus der α wie aus der β Bromzimmtsäure, wie es die Strukturformeln erwarten lassen, ein und dieselbe Phenylpropionsäure



*) Zeitschrift für Chemie 1866 pag. 747.

Ueber die Struktur der Bromstyrole und der Bromzimmtsäuren.

Die Struktur der beiden bekannten Monochlor- und Monobromstyrole ist ziemlich sicher festgestellt entsprechend den Formeln



α Bromstyrol β Bromstyrol

Die α Derivate besitzen einen stechenden Geruch, sind nicht unzersetzt destillierbar und zeigen einen leichten Austausch des Halloids gegen andere Gruppen.

Das α Bromstyrol giebt beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung Phenylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ (Glaser). Durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd entsteht aus ihm Zimmtsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}^*$.

Die β Derivate destilliren unzersetzt, riechen hyacinthenähnlich und zeigen meist nicht doppelte Umsetzung. Sowohl β Chlor wie β Bromstyrol reagiren nicht mit alkoholischer Kalilösung oder Cyankalium bei 200—250°. Durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd entsteht aus β Bromstyrol nicht die zu erwartende Atropasäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, sondern durch molekulare Umlagerung Zimmtsäure (Glaser)**).

Es zeigt sich bei diesen Reaktionen, dass die endständigen Halogenatome leicht reagiren, die mittelständigen aber nicht, ähnlich wie Allyljodid $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ und Chlorpropylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} = \text{CH}_2$ sich gegen Cyankalium verhalten***).

In dieser Beziehung sind noch zwei ältere Angaben interessant, die auf ein ähnliches Verhalten der substituirten Aethylbenzole hinweisen. Das α Chloräthylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ reagirt mit Cyankalium und giebt Hydrozimmtsäure†). Dagegen reagirt das β Bromäthylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ nicht mit Cyankalium††).

Ueber die Struktur der zwei Monobromzimmtsäuren liegen keine experimentellen Angaben vor; Glaser nennt die bei

*) Swarts, Annal. d. Chemie u. Pharmacie 137. 230.

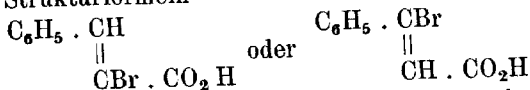
**) Annalen d. Chemie 154. 140.

***) Claus, Annalen d. Chemie 191. 33. 49.

†) Fittig, Annalen d. Chemie 156. 246.

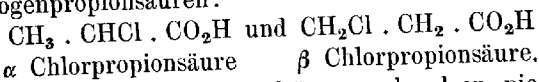
††) Thorpe, Liebichs Jahresbericht 1869 pag. 413.

130° schmelzende α Säure, die bei 120° schmelzende β Säure, ohne sich darüber auszusprechen, welche der beiden theoretisch möglichen Strukturformeln



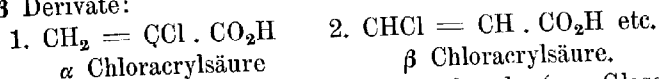
ihnen zukommen. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich bis jetzt noch keine experimentellen Thatsachen gefunden, sondern kann mich nur durch Analogieschlüsse leiten lassen:

1. Von allen bis jetzt bekannten monosubstituirten Säuren zeigen diejenigen, in welchen das Halogenatom und die CO_2H Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, und welche man durchgehends α Derivate nennt, einen niedrigeren Schmelzpunkt als die β und γ Derivate, in welchem die Halogenatome entfernt stehen. So schmelzen die α Halogenpropionsäuren niedriger als die β Halogenpropionsäuren:



α Chlorpropionsäure β Chlorpropionsäure.

Die α Chlor- und Bromacrylsäuren schmelzen niedriger als die β Derivate:

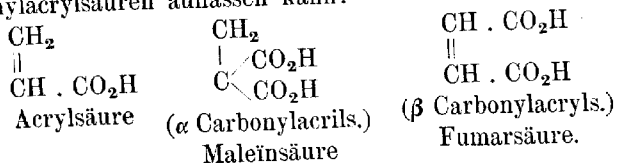


Man darf daher die bei 120° schmelzende (von Glaser als β Säure bezeichnete) Bromzimmtsäure als α Säure, die bei 130° schmelzende (α Säure von Glaser) als β Bromzimmtsäure auffassen entsprechend der Formel 2:



2. Alle α Derivate sind leichter reaktionsfähig und scheinen befähigt zu sein, in β Derivate sich umzulagern.

Ausser einigen anderen nicht sicher festgestellten Fällen könnte hierfür die Umlagerung der Malein- in Fumarsäure (wie auch andere Säuren) angeführt werden, welche man als α und β Carbonylacrylsäuren auffassen kann:

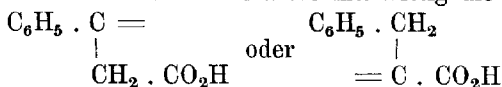


Die bei 120° schmelzende Bromzimmtsäure geht nun, wie schon Glaser gefunden, beim Destilliren oder Erhitzen mit Jod-

wasserstoffsäure in die bei 130° schmelzende über*). — Ich habe gefunden, dass diese Umlagerung schon beim Aetherificiren der bei 120° schmelzenden Bromzimmtsäure vollständig vor sich geht (s. S. 23). Mithin darf auch diesem Verhalten nach die bei 120° schmelzende Bromzimmtsäure als α Bromzimmtsäure $C_6H_5 \cdot CH = CBr \cdot CO_2H$ aufgefasst werden.

3. Die Maleinsäure und Monobrommalinsäure verbinden sich nach Fittig**) leicht mit Brom und Bromwasserstoff, während die Fumarsäure und Bromfumarsäure nur bei 100° reagiren. Demnach dürfte die bei 120° schmelzende Bromzimmtsäure (α Säure) sich leichter mit Brom vereinigen als die bei 130° schmelzende, ein Verhalten, das ich demnächst zu untersuchen beabsichtige.

4. Andere Formeln für die zwei Monobromzimmtsäuren sind nicht möglich, auch wenn man die Existenz zweiwerthiger Kohlenstoffatome annehmend der Zimmtsäure mit Fittig die Formeln

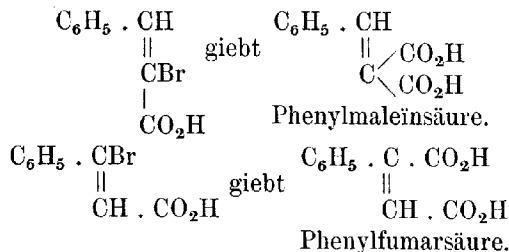


zuschreibt. In diesem Falle könnte von dem Zimmtsäuredibromid nur eine Monobromzimmtsäure deriviren.

Ueberführung der Bromzimmtsäuren in Dicarbonsäuren.

Zur Gewinnung der Dicarbonsäuren erschien es geboten, zuerst die Aether der beiden Bromzimmtsäuren darzustellen. Alsdann war der Uebergang zu den Dicarbonsäuren gegeben entweder durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd (Methode von Kekulé) oder man konnte die bromirten Aether mit Cyankalium erhitzen und die gebildeten Cyanide verseifen.

Man konnte so erwarten, zwei isomere Dicarbonsäuren zu erhalten:



*) Annalen d. Chemie 154. 146.

**) Annalen d. Chemie 195. 57.

I. Darstellung der Aether.

Die Darstellung der Aethyläther der Bromzimmtsäuren gelingt leicht durch Einleiten von Salzsäure-Gas in die, in absolutem Alkohol gelösten Säuren. (4 vol.) Obgleich diese ungesättigt sind, so findet doch hierbei keine Addition von Chlorwasserstoff statt, wie dies bei der Darstellung der Ester der ungesättigten Fettsäuren häufig wahrgenommen worden ist. Die Ueberführung der Säuren in die Ester ist jedoch nur eine unvollständige. Man muss längere Zeit unter Erhitzen Salzsäure-Gas einleiten, dennoch bleibt stets ein Theil der Säure unverändert. Die durch Wasser nach Verdunsten des Alkohols als Oele angeschiedenen Ester wurden daher wiederholt mit Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt, bis durch Salzsäure in der abfiltrirten Lösung keine Säure mehr gefällt wurde; alsdann mit Wasser gewaschen und sorgfältig über Schwefelsäure getrocknet.

Ein Versuch, eine vollständigere Aetherificirung durch Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol und etwas Schwefelsäure zu erzielen, gab ein ungünstiges Resultat, indem hierbei nur geringe Mengen Aether entstanden.

Die so dargestellten und getrockneten Bromzimmtsäureester erwiesen sich einer Brombestimmung nach als hinreichend rein. — Diese wurden diesmal nicht titrimetrisch, sondern gewichtsanalytisch ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

- a) Für den α Bromzimmtsäureäthylester
1. 0,2411 Gr. Substanz gaben
0,1738 Ag . Br = 0,07582 Br = 31,4 p. C.
 2. 0,2325 Gr. Substanz gaben
0,1712 Ag . Br = 0,0728 Br = 31,32 p. C.
- b) Für den β Bromzimmtsäureäthylester
1. 0,2870 Gr. Substanz gaben
0,2111 Ag . Br = 0,0893 Br = 31,30 p. C.
 2. 0,2396 Gr. Substanz gaben
0,177 Ag . Br = 0,07532 Br = 31,43 p. C.
- Berechnet enthalten die Verbindungen 31,37 p. C.

Da aber bei der Behandlung der Bromzimmtsäureester mit Cyankalium etc. sich ergab, dass aus beiden ein und dieselbe Dicarbonsäure entsteht, so war eine nähere Untersuchung des Ester geboten.

Sie wurden daher der Destillation unterworfen, um ihre Siedepunkte zu finden. — Hierbei findet eine geringe Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen statt. Durch mehrmaliges Fraktioniren wurde sowohl aus dem α Ester wie aus dem β Ester je eine bei 290—292 siedende Fraktion gewonnen, deren Brombestimmung ergab, dass die Ester unzersetzt übergegangen waren.

Da nun auch die durch das Pyknometer ermittelten specifischen Gewichte beider Ester mit 1,4051 (Wasser bei 0°) übereinstimmten, so war es wahrscheinlich, dass beide Ester identisch waren und dass eine Säure bei ihrer Aetherificirung eine molekulare Umlagerung in die andere Säure erlitten habe.

Zur Bestätigung dieser Vermuthung war es geboten, aus den beiden Estern wieder die freien Säuren abzuschneiden. Die Ester wurden daher einzeln in absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Aetzkali in Alkohol gelöst versetzt. Ein Ueberschuss von Aetzkali wurde vermieden, um einer weiteren Umwandlung der Monobromzimmtsäuren in Phenylpropionsäure vorzubeugen. Beim Zufügen der alkalischen Lösung findet sogleich unter Erwärmung Einwirkung statt und erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen Masse, dem Kaliumsalz. Die Kaliumsalze wurden in Wasser gelöst, die Lösungen von geringen Mengen unverändertem Aether abfiltrirt, mit Salzsäure gefällt und die abgeschiedenen Säuren umkrystallisirt.

Ich erhielt so aus dem Aether der α Bromzimmtsäure (bei 130° schmelzend) unveränderte α Bromzimmtsäure die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 130° schmolz und ganz dasselbe Aussehen zeigte.

Aus dem aus β Bromzimmtsäure (bei 120° schmelzend) dargestellten Aether wurde ebenfalls α Bromzimmtsäure (bei 130° schmelzend) erhalten — mithin war die β Säure bei ihrer Aetherificirung in die α Säure übergegangen. Die gleiche Umwandlung der β Säure hat Glaser*) beim Destilliren derselben, sowie beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure wahrgenommen.

Es scheint mir aber besonders interessant, dass die Umwandlung schon beim Aetherificiren vor sich geht.

Dass die Umlagerung nicht erst beim Destilliren, sondern schon bei der Darstellung des Aethers aus der β Bromzimmtsäure

*) Annalen d. Chemie 143. 336.

vor sich geht, wurde dadurch bewiesen, dass auch der nicht destillierte Aether beim Verseifen α Bromzimmtsäure giebt.

Ferner erwies sich auch die beim Aetherificiren der β Säure unveränderte Säure, welche beim Schütteln des Aethers mit Natriumcarbonatlösung gewonnen wurde, als α Bromzimmtsäure.

Demnach konnte ich nicht mehr erwarten, aus den zwei Bromzimmtsäuren mittelst der so dargestellten Aether zwei verschiedene Dicarbonsäuren zu erhalten. — Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten zu entscheiden, ob etwa aus den Silbersalzen der zwei Bromzimmtsäuren durch Einwirkung von Aethyljodid zwei verschiedene Aether erhalten werden können.

II. Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd auf Monobromzimmtsäureäthylester.

Behufs Ersetzung des Broms im Monobromzimmtsäureester durch die CO_2H Gruppe wandte ich zunächst die von Kekulé angegebene Methode an, bestehend in der Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd auf Halogensubstitutionsprodukte des Benzols. — Fünf Gramm des Aethers wurden in Toluol gelöst, metallisches Natrium in dünnen Scheiben hinzugefügt und unter Erwärmen CO_2 (gut ausgetrocknet) eingeleitet. Es fand jedoch keine sichtbare Einwirkung statt. Um mich von der Abwesenheit einer eventuell in geringer Menge gebildeten Dicarbonsäure resp. ihres primären Aethers $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ zu überzeugen, schüt-

telte ich nach Verdunsten des Benzols und Entfernung des Natrium den öligen Rückstand mit wässriger Natriumcarbonatlösung. Die filtrirte wässrige Lösung wurde dann mit Salzsäure versetzt, wobei sich keine Spur einer aromatischen Säure ausschied. Auch durch Schütteln mit Aether liess sich aus der salzsauren Lösung keine organische Säure entziehen.

Den Versuch in gleicher Weise auf den Aether mit Kalium und CO_2 einzuwirken, liess ich unausgeführt, da ich gefunden hatte, dass durch Einwirkung von Cyankalium die gesuchte Dicarbonsäure leicht darzustellen war.

III. Einwirkung von Cyankalium auf α Bromzimmtsäureäthylester.

Wie erwähnt, konnte ich nicht erwarten, aus den beiden Aethern, deren Identität erwiesen, zwei verschiedene Dicarbon-

säuren zu erhalten. Trotzdem vereinigte ich die Aether nicht, sondern wandte jeden für sich zur Ausführung der im Folgenden beschriebenen Synthese an.

Je fünf Gramm des α Bromzimmtsäureesters wurden mit der berechneten Menge Cyankalium in alkoholischer Lösung im zugeschmolzenen Rohr acht Stunden bis auf 150° erhitzt. Es hatte sich viel Bromkalium abgeschieden und die Flüssigkeit war dunkel gefärbt, beim Oeffnen der Röhre war nur ein geringer Druck vorhanden und beim Erwärmen der Masse mit Aetzkali entwickelte sich Ammoniak, ein Zeichen, dass das Cyanid entstanden war. Nach mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilösung, bis keine Ammoniak-Entwicklung mehr wahrzunehmen war, wurde die Masse nach Abdunsten des Alkohols mit Wasser verdünnt und durch Salzsäure ein dunkelgefärbtes Harz niedergeschlagen. Um in diesem Harze eine eventuell gebildete schwer lösliche Säure nachzuweisen, wurde dasselbe mit Natriumcarbonatlösung behandelt. Es löste sich darin nur in geringer Menge und durch Salzsäure wurden nur harzige Flocken ausgefällt, die sich als keine Säure erwiesen. — Die neue Säure musste daher, wenn sie überhaupt entstanden war, in dem von dem Harz getrennten schwach gelb gefärbten Filtrat gelöst geblieben sein. Dieses wurde daher auf dem Wasserbade concentrirt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren desselben blieb eine krystallinische, schwach gelbgefärbte Masse zurück. Dieselbe wurde in warmem Wasser gelöst und das Filtrat langsam im Wasserbade verdunstet. Beim Erkalten der concentrirten Lösung schied sich eine weisse aus kugeligen Wärzchen bestehende Krystallmasse aus, welche die Zimmtcarbonsäure darstellte. Aus der Mutterlauge schied sich bei weiterem Eindunsten eine ölige Flüssigkeit aus, die sich ebenfalls als eine in Wasser leicht lösliche, aber nicht erstarrende Säure erwies, von deren weiterer Untersuchung, ihrer geringen Menge wegen, jedoch vorläufig Abstand genommen wurde.

Die krystallinische Säure wurde mehrmals mit wenig warmem Wasser umkrystallisirt und stets in Form kleiner kugeliger Wärzchen erhalten. Dieselbe ist in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; wenig in kaltem, sehr leicht aber in warmem Wasser. Der Schmelzpunkt der Säure von verschiedenen Bereitungen wurde übereinstimmend bei 161° gefunden.

Der β Bromzimmtsäureester wurde nunmehr einer gleichen Behandlung unterworfen und ein in allen Beziehungen dem vorigen gleiches Produkt erhalten.

Die Analyse der bei 161° schmelzenden und über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab für dieselbe die Formel $C_{10}H_8O_4$. Mit Kupferoxyd im Sauerstoffgasstrom verbrannt gaben:

1. 0,2788 Gramm Säure aus α Bromzimmtsäureester —
0,6402 CO_2 und 0,120 H_2O .
2. 0,2252 Gramm Säure aus β Bromzimmtsäureester —
0,5223 CO_2 und 0,1002 H_2O .

Hieraus berechnen sich:

	gefunden		berechnet	
	1.	2.		
C	62,62	62,88	C_{10}	62,5 p. C.
H	4,76	4,90	H_8	4,17 „ „
—	—	—	O_4	33,33 „ „

Da über die Identität beider Säuren kein Zweifel mehr herrschen konnte, vereinigte ich sie und stellte zur weiteren Charakterisierung der Säure einige Salze dar.

Die Alkalisalze erwiesen sich als leicht löslich und schwierig krystallisierbar. — Durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit Silbernitrat wurde das Silbersalz als ein weisses amorphes Pulver erhalten, das bis 110° erwärmt unverändert blieb.

Die Analysen, durch Glühen des Salzes ausgeführt, ergaben für

1. 0,2385 Gr. Substanz 0,127 Ag = 53,25 p. C.
2. 0,3558 Gr. Substanz 0,188 Ag = 53,0 p. C.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4Ag_2$ erhält man 53,2 p. C.

Das Bariumsalz und das Calciumsalz sind in Wasser leicht löslich und werden auch aus concentrirter neutraler Lösung durch Chlorbarium oder Chlorcalcium nicht gefällt. Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde die Säure mit Bariumcarbonat gekocht und die filtrirte Lösung eingedunstet; es schied sich in schuppigen Blättchen aus. Dieselben wurden zuerst über Schwefelsäure, dann bei 110° getrocknet, wobei sie kein Krystallwasser verloren.

Zur Bestimmung des Bariumgehaltes wurde das Salz im Platintiegel geglüht, bis alle Kohle verbrannt war, der Rückstand mit concentrirter Ammoniumcarbonatlösung befeuchtet, getrocknet und nochmals gelinde geglüht. Es ergaben

1. 0,3539 Gr. Substanz 0,2099 Ba . CO_3 = 0,146 Ba = 41,3 p. C.
 2. 0,422 Gr. Substanz 0,253 Ba . CO_3 = 0,176 Ba = 41,7 p. C.
- Berechnet für $C_{10}H_8O_4Ba$ erhält man 41,89 p. C.

Somit ergibt die Analyse sowohl der freien Säure als auch ihres Barium- und Silbersalzes, dass in der That aus

dem Bromzimmtsäureäther eine ungesättigte Phenyldicarbonsäure $C_6H_5 \cdot C_2H : (CO_2H)_2$ erhalten wird.

Ob dieselbe als Phenylmaleinsäure oder Phenylfumarsäure aufzufassen ist, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Da aber, wie erwähnt, die α Bromzimmtsäure wahrscheinlich die Struktur-

formel $C_6H_5 \cdot CBr$
 \parallel besitzt, so wäre die Säure Phenylfumar-
 $CH \cdot CO_2H$

säure. Bis jetzt möchte ich dieselbe als Zimmtcarbonsäure bezeichnen.



10319