

# Stereomerisierung der $\alpha$ -Bromallozimtsäure und eine vorläufige Bemerkung über das Additionsprodukt von Bromwasserstoff zu Phenylpropiolsäure

Von Hazime KASIWAGI

(Eingegangen am 6. August, 1951)

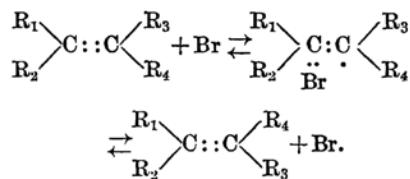
Bei zahlreichen Äthylenverbindungen ist es als Sauerstoffeffekt wohl bekannt, dass sie mit Bromwasserstoff in Gegenwart von Luft, Sauerstoff oder einem gewissen Peroxyde reagieren, und daraus das "abnormale," d. h. das zur Markownikowschen Regel in Widerspruch stehende Additionsprodukt bilden bzw. durch die sterische Umlagerung in ihre geometrischen Isomeren verwandeln u. s. w. Dieser Effekt beruht wesentlich auf einer Kettenreaktion, die durch das freie organische Radikal hervorgerufen wird. Dies letztere ist aus der Äthylenmolekel durch Addition des bei der Reaktion entstandenen Bromatoms als Reaktionsintermediat gebildet. Diese Auffassung ist heute festgestellt worden durch die Tatsache, dass dieselbe Effekt durch Anwesenheit von einem "Antioxidant," z. B. Brenzkatechin, stark oder ganz verzögert wird.

Der Verfasser beabsichtigt den Vorgang zu untersuchen, wie der Sauerstoffeffekt bei den Substanzen auftritt, die eine dreifache Bindung haben. Zu diesem Zwecke ist die Phenylpropiolsäure ausgewählt worden. Über die Addition von Bromwasserstoff zu dieser Substanz haben früher A. Michael und G. H. Shadiner bereits Bericht erstattet,<sup>(1)</sup> dass sie nämlich, der Verschiedenheit der gebrauchten Lösungsmitteln gemäss, bald  $\alpha$ -Bromzimtsäure, bald  $\beta$ -Bromzimtsäure als Produkt erhalten haben. Bemerkenswert ist dabei, dass Phenyl und Carboxyl-gruppe immer eine *trans*-Stellung miteinander einnehmen. Hierauf fassen sie die Bildung solcher Säuren nur als den Effekt verschiedener Lösungsmittel auf, in den man den Bromwasserstoff auf Phenylpropiolsäure reagieren lässt, und infolgedessen lehnen den Kettenmechanismus durch Sauerstoffeffekt ab. Bei dem jetzigen Stand der Kenntnisse muss aber die Möglichkeit geprüft werden, dass die Reaktion durch Mechanismus des Sauerstoffeffekts herbeigeführt würde, was die Entstehung der verschiedenen Säuren zur Folge haben mag. Ferner wird man auch wohl mit Recht diejenigen Bromzimtsäuren, mindestens einen Teil

derselben, sei es auch gering, als die sich wegen der sekundären Umlagerung der *cis*- oder Bromallozimtsäuren gebildeten *trans*-Säuren ansehen können.

Zur Erklärung dieser Fragen werden hier die Beobachtungen über die Stereomerisierung der  $\alpha$ -Bromallozimtsäure und über die Addition des Bromwasserstoffs zu Phenylpropiolsäure mitgeteilt, die von mir in Gegenwart von Brenzkatechin durchgeführt worden ist.

Betreffs der sterischen Umlagerung der  $\alpha$ -Bromallozimtsäure ist die Tatsache schon längst bemerkt worden, dass sie durch Einwirkung einer kleinen Menge von Brom (noch besser, unter dem Sonnenlicht)<sup>(2)</sup> oder der Wärme<sup>(3)</sup> zustande kommt. Da wird übrigens die Umlagerung des einen geometrischen Isomeren in das andere durch Einwirkung von Bromwasserstoff nach der nachstehenden Formel des Dissoziationsgleichgewichts, durchgeführt, wenn die infolge des Sauerstoffeffekts entstandenen Radikale sich miteinander nicht vereinigen oder die Atome (H, Br u. a.) nicht einnehmen.<sup>(4)</sup>



Die Isomerisierung Isostilbens in Stilben durch Bromwasserstoff, deren Verlauf in Gegenwart von Licht, Sauerstoff oder Peroxyde stark beschleunigt wird,<sup>(5)</sup> ist ein typisches Beispiel, das durch den oben erklärten Mechanismus vor sich geht.

Anderseits wird die Umwandlung des Maleinsäuremethylesters ins Fumaroid durch Ein-

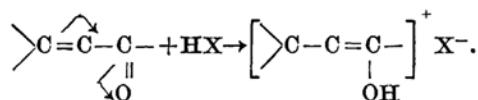
(2) R. Stoermer und P. Heymann, *Ber.*, **46**, 1258 (1913).

(3) J. J. Sudborough und K. J. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **83**, 686 (1903).

(4) F. R. Mayo und C. Walling, *Chem. Rev.*, **27**, 404 (1940).

(5) Y. Urushibara und O. Simamura, Dieses Bulletin, **13**, 566 (1938); Y. Urushibara, *J. Chem. Soc. Japan*, **60**, 717 (1938).

wirkung von Bromwasserstoff,<sup>(6)</sup> abweichend von denen der dem Stilben ähnlich gebauten Verbindungen, weder durch Sauerstoff beschleunigt noch durch Brenzkatechin unterdrückt wird, aber durch Chlorwasserstoff durchgeführt, womit der Sauerstoffeffekt nicht in Frage kommen kann. Dies weist darauf hin, dass der Vorgang nicht etwa durch das durch Sauerstoffeffekt hervorgerufene Radikal gefördert wird, sondern wohl durch eine elektromerische Verschiebung der Doppelbindung wegen der Protonaufnahme des anliegenden Carbonylsauerstoffs.



Wenn man  $\alpha$ -Bromallozimtsäure in einem gewissen, dem Bromwasserstoff enthaltenden Lösungsmittel auflöst und sie mehrere Stunden stehen lässt, so verwandelt sie grösstenteils in die *trans*- d. h.  $\alpha$ -Bromzimtsäure, was man wohl durch den Mechanismus der Kettenreaktion erklären kann, die das durch Sauerstoffeffekt hervorgebrachte Bromatom enthält. Ferner kann man sich vorstellen, dass diese Auslegung sich dadurch bestätigt, dass die oben genannte Isomerisierung stark gehemmt wird von einer Substanz, z. B. Brenzkatechin, die den Sauerstoffeffekt zurückhalten kann.

Ferner hat man die Tetrachlorkohlenstofflösung der  $\alpha$ -Bromallozimtsäure unter stetigem Chlorwasserstoffstrom auf längere Zeit erhitzt, was die Isomerisierung der zuständigen Säure in *trans*-Säure zur Folge gehabt hat, obzwar die Umwandlung dadurch nur partiell gewesen und viel langsamer als durch Bromwasserstoff oder Brom verlaufen sein mag.

Folglich hat man bewiesen, dass die  $\alpha$ -Bromallozimtsäure durch den beiden Mechanismen isomerisieren kann, wie Allozimtsäure-ester,<sup>(7)</sup> der die strukturelle Eigentümlichkeiten der oben erwähnten beiden Reihen von Verbindungen hat, d. h. der Stilbenreihe, so wie der Maleinsäure.

Die Fähigkeit der Broms, die Isomerisierung der  $\alpha$ -Bromallozimtsäure zu verursachen, führt zur Vermutung, daß diese auch durch Jod statt findet. Dies ist unter einer Bedingung der Fall. Nämlich wird die allo-Säure mit Jod in geschmolzenem Rohr vermengt und ein viertel Stunde auf 175°—180° erhitzt, dann wird die Wärmeisomerisierung der *cis*-Säure etwas beschleunigt und sie verläuft um 37.4 Prozente, während ihr Wert in der Abwesenheit des Jods

höchstens halb des oben genannten Prozentsatzes (18%) beträgt. Diese Umlagerung würde wahrscheinlich dank des Jodatoms, wie die der *cis*-Zimtsäure verlaufen<sup>(8)</sup>. Unter den anderen Bedingungen, worin man eine Wirkung des Broms deutlich erkennen kann, entfernt sich jedoch das experimentelle Resultat weit von der Erwartung und man kann dabei keine Isomerisierung beobachten. Sie ist sogar gar nicht aufgetreten, wenn man auch  $\alpha$ -Bromallozimtsäure in Gegenwart von Jod mit dem Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff in seinem Siedepunkt lang erhitzt hat. Diese hartnäckige Abwehrung gegen Isomerisierung der  $\alpha$ -Bromallozimtsäure ist etwas anders bei der *cis*-Zimtsäure, die im als Lösungsmittel gebrauchten Schwefelkohlenstoff bei seinem Siedepunkt leicht in *trans*-Säure übergehen kann.<sup>(9)</sup> Unter dieser Bedingung würde die Isomerisierung vielleicht durch Jod ein wenig gehemmt werden, da der Wert der Isomerisierung in seiner Gegenwart unmerkbar klein ist, der sonst einige Prozente beträgt. Dass diese Erscheinung darauf nicht beruht, dass die Umwandlung der  $\alpha$ -Bromzimtsäure umgekehrt in ihren *cis*-Isomer, nämlich in  $\alpha$ -Bromallozimtsäure, durch Jod erregt wird, wie durch die längere Bestrahlung mit ultraviolettem Licht,<sup>(10)</sup> ist davon festgestellt worden, dass die  $\alpha$ -Bromzimtsäure, nach dem gleichen Verfahren mit Jod behandelt, gar nicht isomerisiert ist.

Überdies zeigt das Jod eine sehr auffallende Erscheinung, dass es nämlich wie Brenzkatechin, aber auf eine etwas schwächere Weise, die durch Bromwasserstoff katalysierte Stereomerisierung hemmt. Da die Isomerisierung der  $\alpha$ -Bromallozimtsäure durch Bromwasserstoff, wie oben erwähnt, grösstenteils durch Sauerstoffeffekt geleistet wird, ist es zweifellos anzunehmen, dass das Jod auf diesen Effekt schädlich wirkt.

Der grösste Teil der Produkte, die man aus Phenylpropiolsäure durch direkte Einwirkung von Bromwasserstoff auf ihre Benzollösung erhält, ist  $\alpha$ -Bromzimtsäure, was Michael und Shadiner bestätigt haben. Warum wird die  $\alpha$ -Bromallozimtsäure überhaupt nicht erhalten? Weist der Misserfolg, die  $\alpha$ -Bromallozimtsäure vom Reaktionsgemisch aus zu isolieren, nicht darauf, dass der Sauerstoffeffekt sich an dieser Reaktion beteilige?

Gesetzt, es sei richtig diese Vermutung, dann muss die Reaktion des Bromwasserstoffs auf

(6) O. Simamura, Dieses Bulletin, 14, 22 (1939).

(7) O. Simamura, Dieses Bulletin, 14, 29 (1939).

(8) R. G. Dickinson und H. Lotzkar, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 472 (1937); A. Berthoud und Ch. Urech, *J. chim. phys.*, 27, 291 (1930).

(9) C. Liebermann, *Ber.*, 23, 512 (1890).

(10) R. Stoermer und P. Heymann, *Ber.*, 46, 1251 (1913).

Phenylpropionsäure unter Benutzung von Antioxidant anders als die der gewöhnlichen Addition, *d. h.* nicht nach Vorschrift von Michael und Shadinger verlaufen. Dies ist tatsächlich der Fall, und die Wirkung des Brenzkatechins ist erheblich. Man konnte keine  $\alpha$ -Bromallozimtsäure in den Additionsprodukt finden.

### Beschreibung der Versuche

$\alpha$ -Bromallozimtsäure wird dargestellt durch die Behandlung des Zimtsäuredibromids mit alkoholischer Kalilauge. Da die bezeichnete Säure mit dem *trans*-Isomeren vermischt ist, werden die beiden Isomeren Vermöge des Unterschiedes der Löslichkeit ihrer Bariumsalze getrennt. Das Exemplar, das man sich aus dem leichten Petroleumäther-Chloroform dreimal umkristallisiert hat, ist bei 119–120° geschmolzen.

#### I. Isomerisierung durch Bromwasserstoff

(a) Wirkung desselben allein.— $\alpha$ -Bromallozimtsäure wird in schwefelfreiem Schwefelkohlenstoff aufgelöst, worin das Bromwasserstoffgas vorher durchgeleitet worden ist, und man lässt die Lösung auf die erforderliche Zeit stehen. Die Lösung wird zum Befreien von Bromwasserstoff mit Wasser durchschüttelt und abdestilliert. Löst man den erhaltenen gelblichen Rückstand in Ammoniakwasser auf und versetzt ihn mit einer ziemlich konzentrierten Bariumchloridlösung, so scheidet sich der Niederschlag so fort ab, was das Übergehen der gebrauchten Allosäure in die *trans*-Säure zeigt. Die unveränderte Allosäure aber bleibt in der Lösung als lösliches Bariumsalz zurück. Dann werden der Niederschlag und das Filtrat voneinander getrennt, jedes für sich, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrmals

ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der beiden Ätherlösungen mit wasserfreiem Natriumsulfat, destilliert man den Äther ab und wiegt die erhaltenen Rückstände.

Zur Feststellung, dass diese beiden Substanzen reine Isomere sind, schmilzt man sie jede für sich mit den vorbereiteten Exemplaren zusammen, entweder ohne weitere Behandlung, oder nach Umkristallisation aus dem leichten Petroleumäther-Chloroform, oder aus dem Tetrachlorkohlenstoff. Die zur Feststellung der isomerisierten Säure angewandte  $\alpha$ -Bromallozimtsäure ist nach dem Verfahren von Sudborough und Thompson<sup>(3)</sup> aus  $\alpha$ -Bromallozimtsäure dargestellt worden. Die umkristallisierte *trans*-Säure hat den Schmelzpunkt 130.5–131°. Über die Wirkung des Bromwasserstoffs gibt die Tabelle 1 eine folgerichtige Erklärung ab.

(b) Einfluss des Lichts.—Diese Reihe von Versuchen ist in der Dunkelkammer durchgeführt worden, die Luft aus dem Reaktionsraum aber nicht weggelassen, obgleich die Versuche unter strengem Luftausschluss ausgeführt werden sollen, um daraus eine sichere Schlussfolgerung über den Sauerstoffeffekt in dieser Stereomerisierung zu ziehen. Aber die Zahlen (Tab. 2) werden doch deutlich zeigen, dass die Abwesenheit des Lichts wahrscheinlich auf die Isomerisierung einen schädlichen Einfluss ausübt.

Die Werte auf der Tabelle 3 sind unter anderen Bedingungen erhalten worden. Das Lösungsmittel wird unter Lichtausschluss und im Stickstoffstrom in das Reaktionsgefäß eindestilliert, worin die Allosäure eingesetzt ist, um die Luft aus dem Reaktionsraum und aus der Lösung vollkommen auszuschliessen, und dann wird Bromwasserstoff, dessen Entwicklungsapparat auch mit Stickstoff voraus gesättigt ist, durchgeleitet. Man kann aber die Verminderung des Isomerisierungswerts aus

Tabelle 1

Anfangs- material, g.	CS <sub>2</sub> , cc.	Reak- tions- dauer, Std.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
				g.	%
0.45	20	48	—	0.40	>88.9
0.125	13	24	0.116	0.108	93.1
0.191	20	24	0.184	0.170	92.4
0.689	40	24	0.663	0.652	98.3

Tabelle 2

Anfangs- material, g.	CS <sub>2</sub> , cc.	Reak- tions- dauer, Std.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
				g.	%
0.138	13	24	0.127	0.099	78.0
0.182	18	48	0.169	0.124	73.4
0.199	20	48	0.181	0.135	74.6

Tabelle 3

Anfangs- material, g.	CS <sub>2</sub> , cc.	Reak- tions- dauer, Std.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
				g.	%
0.944	45	48	0.913	0.648	71.0
0.567	30	48	0.547	0.382	69.8

diesen Zahlen nicht deutlich ersehen.

(e) **Wirkung des Brenzkatechins.**—Die zuständige Säure wird im mit Bromwasserstoff vor-ausgesättigten Schwefelkohlenstoff mit Brenzkatechin aufgelöst und stehen lassen. Die Menge des umgewandelten Säure nimmt beträchtlich ab, wie man aus der Tabelle 4 ersehen kann.

Man kann den Einfluss des Brenzkatechins auch deutlich erkennen, selbst wenn die durch Bromwasserstoff katalysierte Isomerisierung verhältnismässig klein ist. Zu solchen Umstände kann man gelangen durch Abkürzen der Reaktionsdauer oder durch Anwendung von Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, worin das Anfangsmaterial schwer löslich ist und der grösste Teil desselben als Niederschlag unverändert bleibt. Die Tabelle 5 zeigt diese Verhältnisse.

Die Zahlen auf der Tabelle 6 sind genügend, um

damit zu zeigen, die hemmende Kraft des Brenzkatechins unter dem Gebrauch von einer äusserst geringen Menge desselben absinkt.

## II. Wirken der Halogene

Das Wirken des Broms enthält kein Problem in sich, aber mit Jod steht es ganz anders. Wenn man auch die Tetrachlorkohlenstofflösung sieden lässt, tritt die erwartete Wirkung nicht auf, und es scheint, dass die Stereomerisierung dagegen gehemmt wird. Auf der Tabelle 7 sieht man einige Beispiele über die Wirkung der Halogene.

Ferner, wenn man die mit Jod beigemengte  $\alpha$ -Bromallozimtsäure in den vorher mit Bromwasserstoff durchströmten Schwefelkohlenstoff auflöst, wird die sonst durch Bromwasserstoff zu katalysierende Isomerisierung stark verzögert (Tabelle 8). Auf der Tabelle sind die beiden Werte der Isomerisation, die durch Bromwasser-

Tabelle 4

Anfangs-material, g.	Brenzkatechin, g.	CS <sub>2</sub> , cc.	Reaktions-dauer, Stdn.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil, g.	%
0.530	0.0285	40	24	0.513	0.035	6.6
0.515	0.028	40	24	0.500	0.031	6.2

Tabelle 5

Anfangs-material, g.	Brenzkatechin, g.	Lösungs-mittel, cc.	Reaktions-dauer, Min.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil, g.	%
0.838	unbenutzt	40 CS <sub>2</sub>	10 Min.	0.828	0.019	2.3
0.860	0.011	40 CS <sub>2</sub>	10 Min.	0.849	0.004	0.5
0.854	0.057	40 CS <sub>2</sub>	10 Min.	0.839	0.006	0.7
0.995	unbenutzt	40 CCl <sub>4</sub>	36 Stdn.	0.972	0.060	6.2
0.556	0.0285	20 CCl <sub>4</sub>	36 Stdn.	0.540	0.003	0.6

Tabelle 6

Anfangs-material, g.	Brenzkatechin, g.	CS <sub>2</sub> , cc.	Reaktions-dauer, Stdn.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil, g.	%
0.121	0.0015	12	22	0.108	0.075	69.4
0.196	0.0017	20	48	0.189	0.124	65.6

Tabelle 7

Anfangs-material, g.	Halogen, g.	Lösungs-mittel, cc.	Reaktionsdauer, Stdn.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil, g.	%
0.090	0.0055 Br <sub>2</sub>	7 CS <sub>2</sub>	48	—	0.082	0.078
0.217	0.0042 Br <sub>2</sub>	15 CS <sub>2</sub>	96	—	0.203	0.190
0.098	0.0073 J <sub>2</sub>	7 CS <sub>2</sub>	48	—	0.095	0.001
0.215	0.0070 J <sub>2</sub>	15 CS <sub>2</sub>	96	—	0.200	0.002
0.547	0.0230 J <sub>2</sub>	60 CCl <sub>4</sub>	55	18	0.530	0.004
0.563	0.1003 J <sub>2</sub>	35 CCl <sub>4</sub>	55	18	0.546	0.002
0.498	unbenutzt	55 CCl <sub>4</sub>	55	18	0.475	0.016
0.177	unbenutzt	20 CCl <sub>4</sub>	85	12	0.162	0.008

Tabelle 8

Anfangs-material, g.	Antioxidant, g.	Lösungs-mittel, cc.	Reaktions-dauer, Stdn.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil, g.	%
0.689	unbenutzt	40 CS <sub>2</sub>	24	0.663	0.652	98.3
0.530	0.0285 Brenzkatechin	40 CS <sub>2</sub>	24	0.513	0.035	6.6
0.772	0.0565 J <sub>2</sub>	40 CS <sub>2</sub>	24	0.751	0.083	11.1
0.995	unbenutzt	40 CCl <sub>4</sub>	36	0.972	0.060	6.2
0.556	0.0285 Brenzkatechin	20 CCl <sub>4</sub>	36	0.540	0.003	0.6
0.996	0.061 J <sub>2</sub>	40 CCl <sub>4</sub>	36	0.977	0.014	1.4

Tabelle 9

Anfangs- material, g.	Lösungs- mittel, cc.	Reaktionsdauer, Stdn.		Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
		auf Zimmer Temperatur	auf Siedepunkt von $\text{CCl}_4$		g.	%
0.391	20 $\text{CS}_2$	48	—	0.371	0.000	0.0
0.245	30 $\text{CCl}_4$	76	20	0.226	0.034	15.0
0.405	50 $\text{CCl}_4$	76	20	0.380	0.062	16.3

stoff sowohl in Gegewart von Brenzkatechin wie auch in dessen Abwesenheit ergeben werden, zum Vergleich wieder angegeben.

### III. Einfluss des Chlorwasserstoffs

Wird die  $\alpha$ -Bromallozimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff aufgelöst, und unter Hindurchleiten des Chlorwasserstoffstroms gekocht, so erfährt sie eine Stereomerisierung, deren Menge deutlich grösser ist, als die der nur von Wärme hervorgerufenen Umwandlung (Tabelle 9). Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine merkliche Veränderung statt.

### IV. Direkte Einwirkung des Bromwasserstoffs auf Phenylpropionsäure

(a) In Benzol.—Man löst 1 g. Phenylpropionsäure in 15 cc. Benzol auf, leitet den getrockneten Bromwasserstoff eine Stunde lang durch, und lässt sie eine Nacht stehen; dann wäscht man die Lösung einmal mit Wasser, dampft das Lösungsmittel ab, und man erhält 1.47 g. (95% d. Theor.) sauren Rückstand als Additionsprodukt. Dieser Rückstand besteht aber aus mindestens zweierlei Säuren, da er beim Zusatz von konzentrierter Bariumchloridlösung zu seiner ammoniakalischen Lösung neben dem löslichen Bariumsalz eine kleine Menge von löslichem gibt. Die Menge der Säure, die aus dem ersten durch Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure erhalten wird, beträgt 1.29 g. Nach Umkristallisation aus dem leichten Petroleumäther-Chloroform schmilzt sie bei 128.0–129.5°, und stimmt mit  $\alpha$ -Bromzimtsäure überein. Dagegen kann man aus dem löslichen Bariumsalz keine einheitliche Säure erhalten. Sie wird mit  $\alpha$ -Bromallozimtsäure zusammengebracht, um dann bei einer weit tieferen Temperatur zu schmelzen.

(b) In Gegenwart von Brenzkatechin im gleichen Lösungsmittel.—In Gegenwart von genanntem Antioxidant lässt man den Bromwasserstoff auf die Benzollösung von 2 g. reiner Phenylpropionsäure reagieren. Nach der Addition und dem Abdampfen des Benzols erhält man den Rückstand, der den sauren Teil enthält, der das lösliche Bariumsalz gibt. Diese Säure, aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, beträgt 1.25 g. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 151–6°, während der des Gemisches mit  $\alpha$ -Bromzimtsäure wohl unter 90° liegt, welche Tatsache zwangsläufig zur Feststellung führt, dass es keineswegs  $\alpha$ -Bromzimtsäure ist, die in Abwesenheit von Antioxidant das Hauptprodukt gewesen ist. Unter den Reaktionsprodukten findet man ferner 1.22 g. sauren

Stoff, der unlösliches Salz gibt und sich mit keiner einheitlichen Säure identifizieren lässt, von  $\alpha$ -Bromallozimtsäure ganz zu schweigen. Abgesehen davon, dass die Trennungsmethode nicht scharf genug ist, um einzelne Stoffe völlig zu isolieren, kann man schliessen: es ergebe sich keine  $\alpha$ -Bromzimtsäure bei dieser Reaktion.

### Zusammenfassung

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf  $\alpha$ -Bromallozimtsäure ruft keine Bildung des Zimtsäuredibromids hervor, sondern die Stereomerisierung, d. h. ihre Umwandlung in den *trans*-Isomere,  $\alpha$ -Bromzimtsäure. Diese Umwandlung kann auch sowohl durch Brom als durch Chlorwasserstoff hervorgebracht werden, durch Jod aber geht dies keineswegs, wobei im Gegenteil der sonderbare Effekt desselben beobachtet wird, dass es auf die von Bromwasserstoff katalysierte Isomerisierung schädlich wirkt. Solche störende Wirkung auf die Isomerisierung tritt in Gegenwart von Brenzkatechin, einem bekannten Antioxidant, noch deutlicher auf im vorhergehenden Fall. Diese Erscheinungen führen zwangsläufig zur Annahme, dass diese Reaktion hauptsächlich von den Mechanismus des Sauerstoffeffekts entstandenen Atomen oder freien Radikalen erregt werde. Doch darf man hier die Teilnahme des Ionenmechanismus, wenn diese auch gering sein mag, gar nicht wegleugnen.

Es sei noch hinzugefügt, dass die  $\alpha$ -Bromzimtsäure, die aus Phenylpropionsäure, gelöst in Benzol, durch unmittelbare Addition des Bromwasserstoffs erhalten wird, ihre Bildung dem Sauerstoffeffekt verdankt.

Zum Schluss muss der Verfasser den Herren Prof. Y. Urushibara und Prof. O. Simamura für ihre freundlichen Leitungen, sowie seinen Arbeitsgenossen für ihren Beistand durch lebhafte Diskussion über diesen Gegenstand den herzlichen Dank aussprechen.