

*Über die Addition des Bromwasserstoffs auf die Phenylpropioisäure¹⁾.
Eine Betrachtung der Reaktion mit Rücksicht auf den Einfluss
des in Lösungsmitteln hinzugefügten Brenzkatechins*

von Hazime KASIWAGI

(Eingegangen am 23. Mai, 1958)

Im Vergleich mit den Untersuchungen über die anomale Additionsreaktion, die bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an die Äthylenverbindungen auftritt, sind dieselben über die Reaktion bezüglich der ungesättigten Verbindungen mit einer Dreifachbindung nicht so viel angekündigt worden. Die vorliegende Abhandlung bezieht sich auf die Addition des Bromwasserstoffs auf einen Acetylenanalog der Zimtsäure, die Phenylpropioisäure, worüber einige Untersuchungen früher von Michael und seinem Mitarbeiter und anderen Forschern berichtet worden sind²⁾. Angenommen, dass die Anlagerung von Bromwasserstoff an die Phenylpropioisäure vor sich der elektrophilen Reaktion gemäss gehen sollte, so entstünde die β -Bromderivate als Reaktionsprodukte wie bei der Zimtsäure³⁾. So aber gibt sie bei der in den für nicht polaren angesehenen Lösungsmitteln ausgeführten Reaktion das α -Bromderivat, zwar die

trans-Verbindung, die α -Bromzimtsäure vornehmlich. Als Lösungsmittel werden die folgenden, die den *trans*-Isomer zu geben als festgestellt betrachtet worden sind, aufgezählt: Benzol, Toluol, Brombenzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, einschliesslich Tetrachlorkohlenstoffs, der von dem Verfasser neu geprüft worden ist.

Die Bildung der α -Bromzimtsäure in den genannten Lösungsmitteln wird vermutet als erklärt durch den Mechanismus von der durch Wirken des Sauerstoffeffekts hervorgebrachten Radikalkettenreaktion. Ausserdem kann man diejenige Säure aus der *cis*-Verbindung durch ihre Stereoomerisierung erhalten⁴⁾, und zwar ist diese Isomerisierung als veranlassen durch den Sauerstoffeffekt anerkannt worden⁵⁾. Deshalb, wenn die Anlagerung von der elektrophilen Addition liefe, so mag sich ausschliesslich die α -Bromallozimtsäure unter den Bedingungen bilden, die das Auftreten von Sauerstoffeffekt streng zurückhalten. Hierauf leitet man den getrockneten Bromwasserstoffstrom in die Benzollösung der Phenylpropioisäure bei Gegenwart des Brenzkatechins von der nicht mehr als 0.02 Mol. Konzentration

1) Eingbracht in der fünften Jahresversammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft, Tokyo, 1952.

2) A. Michael und G. H. Shadinger, *J. Org. Chem.*, **4**, 128 (1939); M. Sudborough und H. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **83**, 1152 (1939).

3) Bei der Reaktion jedoch, in deren Lösung eine beträchtliche Menge von Sauerstoff vorhanden ist, sind einige anomale Reaktionsprodukte isoliert worden. O. Simamura und M. Takahashi, *Dieses Bulletin*, **22**, 60 (1948). Bezüglich der Reaktion bei der Krotonsäure, siehe O. Simamura, ebenda, **17**, 327 (1942).

4) A. Michael und G. H. Shadinger, loc. cit.: R. Stoermer und P. Heymann, *Ber.*, **46**, 1258 (1913).

5) H. Kasiwagi, *Dieses Bulletin*, **25**, 81 (1952).

ein, so erhält man nur die β -Bromverbindungen. Unter Niederdrücken desselben Effekts also entsteht keine Verbindung von α -Bromreihe, d.h. weder *trans*-Säure noch *cis*-Säure. Daraus kann man annehmen, dass auch die *cis*-Verbindung der α -Bromsäure das aus der Phenylpropionsäure durch elektrophile Reaktion entstandene Produkt nicht wäre.

Ferner, wenn man den Bromwasserstoff auf die Phenylpropionsäure unter jeder Anwendung einer Anzahl Lösungsmittel, wie Acetons, Äthers, Nitromethans, Nitrobenzols usw. addieren lässt, so entstehen die Säuren von α -Bromreihe niemals, sondern nur die β -Bromsäuren. Unter den Lösungsmitteln von gleichem Wirken sind weiter noch das Anisol und das als „Antioxidant“ das Brenzkatechin enthaltende Benzol aufgezählt zu werden. Das Nitrobenzol gibt immer nur die β -Bromverbindungen ohne Rücksicht auf das Vorhandensein des „Antioxidants“. Genauere Beobachtung der Reaktion aber zeigt den feineren Unterschied bei Gegenwart desselben; jedoch wird näheres darüber noch in anderem Zusammenhang erörtert.

Das durch Addition des Bromwasserstoffs erhaltene Produkt ist ein Gemisch von der *cis*- und *trans*-Säure, und hebt gegen die durch das gleiche Verfahren in der Benzollösung gebildete α -Bromsäure, die ausschliesslich von der *trans*-Säure besteht, scharf ab. Dies weicht auch von dem Ergebnisse Michaels usw. ab, wonach nur die β -Bromzimsäure(*trans*) bei den in oben genannten Lösungsmitteln ausgeführten Reaktionen erhalten worden sei. Ferner sahen diejenige Ankündiger an, dass die aus den Reaktionsprodukten isolierte β -Bromzimsäure das sekundär von der *cis*-Säure umlagerte Produkt sein mag, da die letztere durch Einwirkung der Mineralsäure in die *trans*-Säure isomerisieren könnte.

Hierauf hat der Verfasser die Meinung Michaels usw. über die durch Bromwasserstoff hervorzubringende Stereomerisierung der β -Bromallozimsäure geprüft. Als Lösungsmittel wählte man das Benzol und das Nitrobenzol bei An- und Abwesenheit des Brenzkatechins aus und liess den Bromwasserstoff darauf für zwei Tage reagieren. Die Versuche ergaben, dass die Stereomerisierung in Benzol oberhalb 90 Prozent und in Nitrobenzol ungefähr

um die Hälfte verlief, während bei Anwesenheit des Brenzkatechins aber die umlagerte Menge sich auf nur eine Spur beschränkte (Tabelle I). Gerade in Bezug auf die *cis-trans*-Isomerisierung der β -Bromallozimsäure, wobei mehr als um die Hälfte davon auch in Nitrobenzol sich in die *trans*-Form verändert, muss eine Radikalreaktion in demselben Lösungsmittel stattfinden, weil die Reaktion durch die Wirkung des Brenzkatechins stark verhindert wird. D.h. bezüglich der Additionsreaktion tritt die Ionenreaktion sowohl in Nitrobenzol als auch in Brenzkatechin lösendem Benzol auf, und die damit konkurrierende Radikalreaktion wird verzögert. Im Gegensatz dazu, läuft die Isomerisierung durch Wasserstoffion nicht schnell genug, um die durch Bromatom erregte Reaktion⁶⁾ auszugleichen, wobei der Effekt des Bromatoms durch Anwendung Nitrobenzols als Lösungsmittel allein nicht, aber erst bei Anwesenheit „Antioxidants“ erfolglos werden kann. Sogar da R. Stoermer und P. Heymann die β -Bromallozimsäure, die Wirkung des in Chloroform gelösten Broms unter Sonnenlicht erleidend, sich isomerisieren bemerkt haben⁴⁾, mag ein durch Bromatom hervorgerufenen Radikalkettenmechanismus auch der in Nitrobenzol verlaufenden Stereomerisierung verliehen werden.

TABELLE I
MENGENVERHÄLTNISSE DER DURCH ADDITION
DES BROMWASSERSTOFFS AUF DIE PHENYLPRO-
PIOLSÄURE GEBILDETEN ISOMERE VON
 β -BROMSÄUREN*

| Lösungsmittel | Brenzkatechin | Verhältnis (<i>trans</i> / <i>cis</i>) |
|---------------|---------------|---------------------------------------------|
| Nitrobenzol | — | 2.2 |
| Nitrobenzol | — | 2.3 |
| Anisol | — | 1.4 |
| Nitromethan | — | 2.4 |
| Benzol | + | 1.2 |
| Benzol | + | 1.0 |
| Nitrobenzol | + | 1.0 |

Genau beobachtet, wie später in der Beschreibung der Versuche erörtert, scheint die Menge der isolierten *cis*-Säure gegenüber derselben von der *trans*-Säure, beim Falle von Bildung der β -Bromsäuren durch Addition, einiges Abwechseln dadurch zu erfahren, dass das Brenzkatechin anwesend ist oder nicht. Bei Gegenwart desselben bilden sich die beiden Säuren ungefähr um die gleiche Menge ohne Rücksicht auf die Verschiedenheit des

6) Y. Urushibara und O. Simamura, ebenda, 13, 566 (1938); Y. Urushibara, J. Chem. Soc. Japan, (Nippon Kwagaku Kwaisi), 60, 717 (1938).

benutzten Lösungsmittels, aber beträgt die Menge des *trans*-Isomers bei Abwesenheit Brenzkatechins über doppelt so viel als dieselbe des *cis*-Isomers (Tabelle II).

TABELLE II
STEREOMERISIERUNG DER β -BROMALLOZIMT-
SÄURE DURCH EINWIRKUNG DES
BROMWASSERSTOFFS*.

| Lösungsmittel | Brenzkatechin | Isomerisierter Teil der <i>cis</i> - Säure % |
|---------------|---------------|----------------------------------------------------|
| Benzol | — | 92 |
| Nitrobenzol | — | 47 |
| Benzol | + | 0 |
| Nitrobenzol | + | 0 |

* Umrechnet aus den Tabellen IV und V.
Jeder Zahlenwert wird entsprechend
der Reihenfolge in jenen Tabellen
angeordnet.

Aus dieser Tatsache kann man ersehen, dass es in den Additionsprodukten der Phenylpropionsäure selbst die beiden Formen der Isomere gäbe, die sich bei der Reaktion ungefähr um die gleiche Menge nebeneinander bilden, und ein Teil des *cis*-Isomers, das Wirken des Bromatoms erleidet, sich in den *trans*-Isomer isomerisieren könnte. Weil das Bromatom, der Radikalkettenträger, solange durch das „Antioxidant“ nicht wirklos gemacht würde, sekundär eine partielle Isomerisierung verlief, mag die erhaltene *trans*-Säure wahrscheinlich aus dem durch Addition unmittelbar gebildeten Teil und dem aus der *cis*-Säure durch ihre Isomerisierung nachher geformten Teil bestehen. Solange es sich um den reinen Ionenmechanismus handelt, fänden die beiden, *cis*- und *trans*-Addition ungefähr um den gleichen Grad statt⁷⁾.

Unter den aromatischen Flüssigkeiten, die man für Reaktionen als Lösungsmittel benutzt hat, um ihren Einfluss auf die Reaktion zu prüfen, kann man Benzol, Toluol, Brombenzol, Anisol und Nitrobenzol nennen. Die vorderen drei sind die α -Bromderivate gebenden, dagegen sind die letzteren zwei die β -Bromderivate gebenden Lösungsmittel. Deshalb gäbe es keinen Parallelismus zwischen den Einfluss des Substituenten aromatischer Verbindungen

auf die Kernsubstitutionsreaktion und jener Wirkung dieser Verbindungen als Lösungsmittel bei der Addition von Bromwasserstoff. Selbst hat Michael, der sogenannten Lösungsmittelleffekt bei der Additionsreaktion annahm, geschlossen, dass derselbe Effekt mit den physikalischen Grössen, wie den Dissoziations- und Assoziationskonstanten der isomeren Säuren mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Lösungsmittel und den dielektrischen Konstanten von den letztgenannten usw. nicht in unmittelbarem Zusammenhang stünde.

Wenn die Molekel des Lösungsmittels das Sauerstoffatom oder dergleichen enthält, durch dessen besondere Solvatationswirkung das Wasserstoffatom des Reagens sich in das Proton verwandelt und zur Molekel des ersten herangezogen wird, so mag die normale Addition, die als Ionenreaktion anzusehen ist, durch diese Solvation des Wasserstoffatoms vor sich gehen. Als Beispiele dieser Art vom Lösungsmittel mögen das Nitrobenzol und Anisol genannt werden.

In Lösungsmitteln, wie dem Benzol, den es an derartiger Solvatationswirkung fehlt, mag jetzt die Rolle, die Ionisierung des Reagens auszuführen, ausschliesslich von der eigentlichen ungesättigten Verbindung mit einem Carbonyl oder Carboxyle gespielt werden und die über diese Oxoniumbildung hinaus verlaufende Ionenreaktion mit der anomalen Addition gegenüberstellen lassen. Bei der Reaktion der Zimtsäure, würde Tendenz des Carbonylsauerstoffs, das Proton zu sich heranzuziehen, immer grösser, als die Folge der Verstärkung der Konjugierung der Kohlenstoffdoppelbindung mit dem Carboxyle durch Gegenwart von Benzolkern, und so würde die anomale Addition ganz und gar verzögert ohne Rücksicht auf die Verschiedenheit des Lösungsmittels. In den Fällen von α,β -ungesättigten Ketonen, wie dem Chalkon, verlief die auf oben geschilderten Umstand zurückzuführende, normale Additionsreaktion allzu geschwind, als dass die anomale Addition damit konkurrieren könnte⁸⁾. Im Gegensatz dazu, sei die Konjugierung der Dreifachbindung mit dem Carboxyle bei der Phenylpropionsäure nicht so gross, deshalb bei der Reaktion, die in den an der Solvatationswirkung ärmeren oder fehlenden Lösungsmitteln ausgeführt wird, mag der Mechanismus von der anomalen Additionsreaktion, der die Vermöge des

7) Die Anlagerung des Chlorwasserstoffs an die Phenylpropionsäure, in Eisessig vollgezogen, gibt hauptsächlich die *trans*- β -Chlorzimtsäure nebst einer kleinen Menge des *cis*-Isomers. R. Stoermer und P. Heymann, loc. cit. Bezüglich der gleichen Reaktion der Tetrolsäure mit dem Bromwasserstoff, siehe A. Michael und G. H. Shadinger, loc. cit.; R. Mayo und C. Walling, *Chem. Revs.*, 27, 351 (1940), S. 361, Anm. betreffs Untersuchung Grigorjeffs.

8) H. Kasiwagi, *Dieses Bulletin*, 26, 355 (1953).

TABELLE III

| Phenyl- propion- säure g | Lösungs- mittel cc | Temp. °C | Reaktions- dauer Std | Produkt g | | | | | Unlös- liches**** |
|--------------------------------|--------------------------|-------------|----------------------------|-----------|------------------------------|----------------------------------|------|------|----------------------|
| | | | | Rohes | Getrennter Isomer | | | | |
| | | | | | α -Brom- zimtsäure | α -Bromallo- zimtsäure | | | |
| 1.0 | Benzol | 15 | 15 | 1, 24** | 1.35 | 1.22 | Spur | 0.02 | |
| 7.0 | Benzol | 200 | 10 | 1.5, 48 | 10.74 | 10.22 | Spur | 0.02 | |
| 3.0 | Toluol* | 80 | 8 | 3, 24 | 3.93 | 3.85 | 0.00 | — | |
| | | | | | 128~135*** | | | | |
| 4.0 | CCl ₄ | 80 | 8 | 1.5, 24 | 5.86 | 5.01 | 0.00 | — | |
| | | | | | 128.5~130*** | | | | |

* Toluol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert.

** Die Lösung wird für durch die vordere Ziffer gezeigten Zeitverlauf von Bromwasserstoff durchströmt und lässt auf durch die letztere Ziffer gezeigte Dauer, mit Bromwasserstoff berührend, stehen.

*** Schmelzpunkt des aus Benzol-Ligroin oder Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff umkristallisierten Exemplars. Die über das Bariumsalz getrennte α -Bromzimtsäure, mit demselben Lösungsmittel umkristallisiert, schmilzt bei 129~130°C.

**** Dieser Teil ist im Ammoniakwasser nicht gelöst worden.

TABELLE IV

| Phenyl- propion- säure g | Lösungs- mittel cc | Brenz- katechin g | Temp. °C | Reaktions- dauer Std | Produkt g | | | |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------|----------------------------|-----------|-----------------------------|---------------------------------|------|
| | | | | | Rohes | Getrennter Isomer | | |
| | | | | | | β -Brom- zimtsäure | β -Bromallo- zimtsäure | |
| 4.5 | Nitrobenzol* | 140 | Unbenutzt | 8 | 3, 24 | 5.02 | 3.33 | 1.54 |
| | | | | | | 113~122*** | | |
| 5.5 | Nitrobenzol* | 80 | Unbenutzt | 8 | 3, 24 | 6.46** | 3.55 | 1.85 |
| | | | | | | 94~101*** | | |
| | | | | | | 2.03** | 1.33 | 0.30 |
| | | | | | | 124~129*** | | |
| | | | | | sämtlich; | 8.49 | 4.88 | 2.15 |
| 3.5 | Anisol* | 100 | Unbenutzt | 8 | 3, 24 | 3.57 | 1.97 | 1.41 |
| | | | | | | 110*** | | |
| 2.8 | Nitromethan | 40 | Unbenutzt | 8 | 2, 24 | 3.35 | 2.19 | 0.91 |
| 7.0 | Benzol | 200 | 0.18 | 8 | 1.5, 18 | 9.10 | 4.69 | 4.03 |
| 2.0 | Benzol | 30 | 0.083 | 8 | 1.5, 18 | — | 1.25 | 1.22 |
| 5.0 | Nitrobenzol* | 150 | 0.13 | 8 | 3, 24 | 4.85 | 2.37 | 2.33 |
| | | | | | | 113~128*** | | |

* Das Lösungsmittel wird mit Wasserdampf abdestilliert. Die Produkte, die sich von der zurückgebliebenen Wasserlösung beim Erkalten ausgeschieden sind, mit Äther aufgenommen, getrocknet, dann den Äther wegdamfen lassen.

** Der Niederschlag (6.46 g) wird gesondert von dem in Nitrobenzol aufgelösten Teil (2.03 g) behandelt. Man lässt den ersteren nach Durchschütteln mit Wasser sich sofort sein K-Salz bilden, während man zur Nitrobenzollösung eine grössere Menge von Äther hinzufügt und vereinigte Lösung, nach Waschen mit Wasser und Trocknen, zuerst den Äther, dann das Nitrobenzol unter vermindertem Druck abdestillieren lässt.

*** Schmelzpunkt.

TABELLE V

| β -Brom- allozimt- säure g | Lösungsmittel cc | Brenzkatechin g | Produkt g | | | |
|-------------------------------------------|---------------------|--------------------|-----------|-----------------------------|-------------------------------------------------|-------|
| | | | Rohes | β -Bromzimt- säure | Unveränderte β -Bromallo- zimtsäure | |
| 0.20 | Benzol | 10 | Unbenutzt | 0.19 | 0.16 | 0.015 |
| 0.20 | Nitrobenzol | 7 | Unbenutzt | 0.16 | 0.07 | 0.08 |
| 0.30 | Benzol | 15 | 0.047 | 0.27 | Spur | 0.25 |
| 0.30 | Nitrobenzol | 10 | 0.049 | 0.25 | Spur | 0.23 |

minderen Grads der Konjugierung verlangsamte Protonbildung des Carbonyls übertrifft, die Hauptrolle spielen. Daraus folgt es, dass das Differenzieren des Reaktionsmechanismus durch die Verschiedenheit des Lösungsmittels bei der Reaktion der Phenylpropionsäure der ärmeren Fähigkeit ihrer Dreifachbindung, mit dem Carboxyle zu konjugieren, zuschreiben könnte. Dieser Umstand besteht auch zwischen der Krotensäure und der Tetrolsäure und bei der letzteren wird das Differenzieren der Additionsprodukte durch die Art des Lösungsmittels beobachtet⁹⁾.

Beschreibung der Versuche

Bildung der α -Bromsäure.—Man lässt die Phenylpropionsäure (dargestellt und gereinigt, Schmelzpunkt: 136–137°C) in Lösungsmittel suspendieren, und den von Brom befreiten, getrockneten Bromwasserstoff darin einleiten. Während der Reaktion löst sich die Suspension einmal auf, aber bald danach scheidet der Niederschlag von Addukten ab. Nach Beendigung der Durchströmung lässt man die Reaktionsflüssigkeit auf erforderliche Zeit stehen, dann wäscht man dieselbe mit Wasser ab und filtriert den Niederschlag. Der Kristall des Adduktes und das Waschwasser werden zusammen mit Äther aufgenommen. Die eigentliche Lösung, mit der Ätherlösung vereinigt, wird mit wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet und lässt dann das Lösungsmittel abdestillieren. Zur Trennung beider Isomere, die sich im nachgebliebenen, gelblichen Rückstand vermengt befinden sollen, wird der letztgenannte nach der Methode von Sudborough und Thompson behandelt⁹⁾. Neben dem wesentlichen Teil davon ist das zur Identifizierung beider Isomere angewandte Verfahren auf einer anderen Mitteilung schon erörtert worden⁹⁾. Auf Tabelle III werden die Versuchsbedingungen und das Resultat angegeben.

Bildung der β -Bromsäuren.—Die Additionsreaktion von Bromwasserstoff an die Phenylpropionsäure wird durch das im wesentlichen gleiche Verfahren mit Ausnahme von der Anwendung entweder des Brenzkatechins oder der alternierenden Lösungsmittel ausgeführt. Wenn man als Lösungsmittel das Benzol oder das Nitromethan benutzt, so werden die Reaktionsflüssigkeiten, getrocknet, auf Wasserbad abdestilliert. Zur Trennung der isomeren β -Bromsäuren hat man den Unterschied ihrer Löslichkeit in der konzentrierten Kaliumacetatlösung¹⁰⁾ ausgenutzt. Zur Identifizierung beider isomeren β -Bromsäuren hat man ihre Exemplare dargestellt, indem man die Phenylpropionsäure in Wasser suspendieren und den Bromwasserstoff darin unter Erkaltung mit Eiswasser durchströmen

liess und dann das erhaltene Säuregemisch durch das oben erwähnte Verfahren getrennt hat. Das mit Benzol oder Benzol-Ligroin umkristallisierte Exemplar der β -Bromzimsäure schmilzt bei 134–135°C (Br: Beob. 34.9%. Ber. für $C_9H_7O_2Br$ 35.2%) und dasselbe der β -Bromallozimsäure bei 159–160°C (Br: Beob. 34.8%). Auf Tabelle IV werden die Versuchsbedingungen und die Zusammensetzung der Produkte angegeben.

Cis-trans-Isomerisierung der β -Bromallozimsäure.—Die Reaktionen werden in Benzol und Nitrobenzol, worin man vorläufig den Bromwasserstoff eingeleitet hat, unter An- und Abwesenheit Brenzkatechins ausgeführt. Nach zweitägigem Stehen wäscht man die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser und trocknet. Wenn man als Lösungsmittel das Nitrobenzol anwendet, fügt man das Wasser zum Waschen der Lösung hinzu und nimmt die ganze Flüssigkeit mit Äther auf. Man destilliert das Benzol auf Wasserbad, das Nitrobenzol unter 4 mmHg Druck ab. Der nachgebliebene Rückstand wird mit bezüglich der Additionsreaktionen schon erwähnten Verfahren in beiden Isomere getrennt. Tabelle V erklärt das Resultat.

Zusammenfassung

Wenn man den Bromwasserstoff an die Phenylpropionsäure addieren lässt, so erhält man nach Verschiedenheit benutzter Lösungsmittel bald die α -Bromsäure, bald die β -Bromsäuren. Die Bildung der α -Bromsäure läuft dem von Bromatom hervorgerufenen Radikalkettenmechanismus gemäss, wird durch Hinzufügen einer kleinsten Menge von Brenzkatechin stark verzögert und hat dabei die Bildung der β -Bromderivate zur Folge. Die erhaltene β -Bromderivate bestehen aus fast gleicher Menge von beiden Isomeren, d.h. β -Bromallozimsäure (*cis*) und β -Bromzimsäure (*trans*). Dasselbe Resultat kann auch durch Austausch des Lösungsmittels mit anderem, z.B. mit Nitrobenzol (oder Anisol) erhalten werden, wenn das "Antioxidant" vorhanden ist. In diesem Falle vergrössert aber unter Abwesenheit desselben sich die Menge der *trans*-Säure in den Produkten gegenüber derselben der *cis*-Säure. Andererseits verlief auch die Stereomerisierung der β -Bromallozimsäure in ihre *trans*-Isomere durch den Radikalkettenmechanismus. Deshalb unter den durch Hinzufügen Brenzkatechins dem Gang der Radikalreaktion schädlich gemachten Bedingungen, mag sich eine gleiche Menge von beiden Isomeren durch Anlagerung von Bromwasserstoff bilden und im Falle von der Anwendung Nitrobenzols oder Anisols als Lösungsmittel ein Teil der gebildeten β -Bromallozimsäure in den *trans*-Isomere umlagern. Dabei darf die gesamte Menge des letzteren das sekundär aus *cis*-Isomere verwandelte Produkt nicht angesehen werden.

Ferner dass nur die β -Bromsäuren bezüglich der Zimsäure bei jedem Falle erhalten werden, mag erklärt werden dadurch, dass eine Ionenreaktion durch verstärkte Konjugierung der Doppelbindung mit dem Carboxyle Vermöge ihres

9) M. Sudborough und H. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 83, 686 (1903).

10) R. Stoermer und P. Heymann, loc. cit.

Benzolkerns beschleunigt würde, was die Verzögerung der damit gegenüberstellenden Radikalreaktion veranlassen hätte. Im Gegensatz dazu träte bei der Phenylpropionsäure die Radikalreaktion als Folge der Verminderung der oben genannten Konjugierung durch Austausch der Doppelbindung mit Dreifachbindung auf, wenn die Reaktion in den an dem Solvatationseffekt ärmeren oder fehlenden Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff usw. ausgeführt würde.

Also kann man ansehen das bei einer gewissen Klasse von Verbindungen mit Doppelbindung nicht befindliche Differenzieren der Orientation und des Mechanismus von der Anlagerung des Bromwasserstoffs in die zwei Richtungen als

eigentümlich den entsprechend gebauten Verbindungen mit Dreifachbindung.

Zum Schluss möchte der Verfasser den Herren Professor Y. Urushibara und Professor O. Simamura an der Universität zu Tokyo für ihre freundlichen Leitungen und guten Räte den herzlichsten Dank aussprechen.

*Chemisches Laboratorium
Abteilung der allgemeinen Bildungen
Nagoya Universität
Mizuho-ku, Nagoya*
