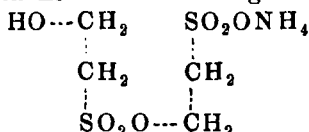


Das oben erwähnte Entweichen von Ammoniak beim Erhitzen des isäthionsauren Salzes würde die Bildung eines sauren diisäthionsauren Salzes erklären. Ein saures Salz müsste sich aber leicht in das neutrale Salz überführen lassen. Dieses ist jedoch nicht der Fall, denn sättigt man die Mutterlaugen mit alkoholischem Ammoniak und concentrirt sie, sei es auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure, so stellt sich nach kurzer Zeit die saure Reaction wieder ein.

Diese Eigenschaft der fraglichen Verbindung rechtfertigt die Annahme eines gebildeten Estersalzes von folgender Constitution:



Ein solches Salz muss sich natürlich beim Concentriren seiner Lösungen zersetzen und unter Wasseraufnahme in isäthionsaures Ammonium und freie Isäthionsäure zerfallen.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, auf diese Weise isäthionsaures Ammonium vom Schmpkt. 130° zu erhalten resp. die Reaction zu Ende zu führen.

Dieses Salz ist es wohl auch, welches dem Präparate von Seyberth noch angehaftet hat.

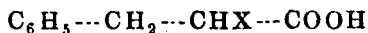
Die kleinen Mengen, in welchen es stets auftritt, seine hygroskopischen Eigenschaften und seine leichte Zersetzbarkeit erschweren die Untersuchung ungemein, jedoch hoffe ich, dass ein fortgesetztes Studium der betreffenden Vorgänge mir es ermöglicht, zu entscheiden, ob hier wirklich ein solches Estersalz vorliegt oder nicht.

Erlenmeyer's Laboratorium in München.

411. Emil Erlenmeyer: Ueber die Constitution der Phenylhalogenpropionsäuren.

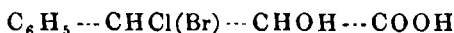
(Eingegangen am 11. August.)

Den Halogenwasserstoffadditionsprodukten der Zimmtsäure ist von verschiedenen Seiten die Constitution

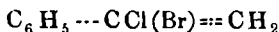


zugeschrieben worden. Nach meinen Erfahrungen über die Additionsprodukte der sogenannten ungesättigten Verbindungen und deren Zersetzungsprodukte spricht mehr Wahrscheinlichkeit für die Annahme, dass sich das Halogen in der Brom- und Jodhydrozimmtsäure nicht in der α -, sondern in der β -Stellung befindet, dass dagegen in den Phenylhalogenmilchsäuren von Glaser das Halogen die α - und das Hydroxyl die β -Stellung einnimmt.

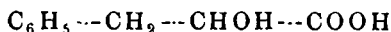
Die der meinigen entgegengesetzte Annahme ist bekanntlich aus Untersuchungen und Betrachtungen von Glaser und von Fittig hervorgegangen. Glaser hat den Unterchlorig- und Unterbromigsäureadditionsprodukten der Zimmtsäure die Constitution:



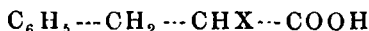
zuerkannt, weil diese beiden Phenylhalogenmilchsäuren beim Erhitzen mit Wasser ein Halogenstyrol liefern, dessen Constitution er durch die Formel:



ausdrücken zu müssen glaubte. Es verstand sich dann weiter von selbst, dass für die durch Wasser und Natriumamalgam aus den Phenylhalogenmilchsäuren entstehende Phenylmilchsäure die Constitution:

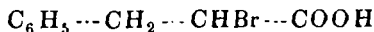


und ferner für die daraus durch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff erhaltenen Phenylhalogenpropionsäuren die Constitution:



angenommen werden musste.

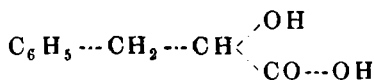
In neuerer Zeit hat nun Fittig direct durch Addition von Bromwasserstoff und von Jodwasserstoff zu Zimmtsäure¹⁾ zwei Phenylhalogenpropionsäuren dargestellt, welche sich nicht nur selber als identisch mit den entsprechenden Glaser'schen Phenylhalogenpropionsäuren erwiesen, sondern sie lieferten auch durch Wassereinwirkung eine mit der Glaser'schen Phenylmilchsäure identische Phenylhydroxypropionsäure. Auf Grund dieser Wahrnehmung, ganz besonders aber auf Grund der Beobachtung, dass die Alkalisalze der Phenylhalogenpropionsäuren in wässriger Lösung der Hauptsache nach in Styrol, Kohlensäure und Halogenmetall zerfallen, hält es auch Fittig für in sehr hohem Grade wahrscheinlich, dass das Halogenatom und die Carboxylgruppe in diesen Säuren mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden sein müssen, wenn sich diese Gruppe beim Neutralisiren der Säuren von der Kette ablösen soll. Fittig sagt weiter (Ann. Chem. Pharm. 195, 170): „Die Additionsprodukte von solchen ungesättigten Säuren, deren Constitution die Erfüllung dieser Bedingung unmöglich macht, erleiden keine derartige Spaltung“. „In der Bromhydrozimmtsäure ist diese Bedingung erfüllt, denn diese Säure ist unzweifelhaft nach der Formel:



constituirt; sie lässt sich leicht in Phenylmilchsäure umwandeln und entsteht aus dieser durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure, die

¹⁾ Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, ein Salzsäureadditionsprodukt der Zimmtsäure darzustellen, auch wollte es mir nicht glücken, zu Paranitro- und zu Parasulfozimmtsäure Bromwasserstoff zu addiren.

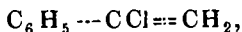
Phenylmilchsäure aber kann nach den Arbeiten von Swarts (Synthese der Zimmtsäure aus α -Bromstyrol) und Glaser nur nach der Formel:



constituirt sein⁴.

Wäre die Bromhydrozimmtsäure von Glaser und von Fittig wirklich Phenyl- α -brompropionsäure, so müsste die Amidosäure daraus Phenylalanin sein und sich gegen Salzsäure ganz anders verhalten wie die Amidosäure von Fittig's Schüler Posen. Sie dürfte vor allen Dingen kein Chlorammonium bilden, wenn man sie mit Salzsäure auf dem Wasserbad abdampft. Man könnte schon vorhersagen, dass das Bromwasserstoffadditionsprodukt der Paracumarsäure — vorausgesetzt, dass durch den Einfluss der Hydroxylgruppe in dem Phenyl die Anlagerung von Brom und Wasserstoff nicht in anderem Sinne erfolgt — mit Ammoniak kein Tyrosin liefern würde. Ich habe mich aber auch durch einige in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Herrn A. Lipp ausgeführte Versuche überzeugt, dass das betreffende Ammoniakprodukt kein Tyrosin ist.

Die Grundlage, auf welcher Glaser seine oben erwähnten Constitutionsformeln aufgebaut hat, ist unzweifelhaft in der von ihm angestellten Betrachtung (Ann. Chem. Pharm. 154, 167) zu suchen: „Die Beständigkeit dieser gechlorten Verbindung (des β -Chlorstyrols), welche der des Chlorbenzols nahe kommt, erklärt sich leicht aus der Formel:

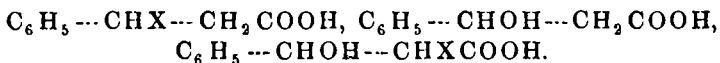


in welcher das Chloratom mit einem Kohlenstoffatom in Bindung steht, welches durch drei seiner Affinitäten mit Kohlenstoff gesättigt ist⁴.

Wäre diese Betrachtung richtig, so müsste das β -Chlorstyrol identisch sein mit dem Chlorstyrol, welches Friedel durch weingeistiges Kali aus dem Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon erhalten hat, und dieses müsste verschieden sein von dem α -Chlorstyrol. Wie das Experiment ergeben hat, ist nicht das β -, sondern das α -Chlorstyrol identisch mit dem Chlorür von Friedel, so dass also gerade in dem weniger beständigen α -Chlorstyrol das Chloratom mit einem Kohlenstoffatom in Bindung steht, dessen drei übrige Affinitäten durch Kohlenstoff gesättigt sind, in dem beständigeren β -Chlorstyrol befindet sich dagegen das Chloratom mit einem Kohlenstoffatom in Bindung, von dessen drei übrigen Affinitäten eine durch Wasserstoff und nur zwei durch Kohlenstoff gesättigt sind¹⁾.

¹⁾ Ein analoges Verhalten finden wir bei den beiden Chlorpropylenen.

Es ist hiernach wohl sehr wahrscheinlich, dass die von Glaser und von Fittig dargestellten Säuren durch folgende Formeln auszudrücken sind:



Wir sind damit beschäftigt, von dem Phenyläthylaldehyd durch Blausäure und Salzsäure resp. Ammoniak, Blausäure und Salzsäure zu den α -Substitutionsprodukten der Phenylpropionsäure zu gelangen.

412. Ph. Greiff: Ueber einige neue Farbstoffe.

Vorläufige Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Acad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Vor einer Reihe von Jahren habe ich mich mit dem Chloranil als sehr reactionsfähigem Körper beschäftigt ¹⁾ und in neuerer Zeit auch sein Verhalten gegen Dimethylanilin, Methyl-diphenylamin und Diphenylamin studirt.

Da sich die HH. Schulz und Neuhöffer (diese Berichte X, 1792) die Einwirkung der Chinone auf Amine vorbehalten haben, so hätte ich selbstredend von einer bezüglichen Publication Umgang genommen, wenn nicht die von mir aufgefundenen Reactionen schon durch Patentbeschreibung veröffentlicht wären und in die Technik Eingang gefunden hätten. Lässt man einen Theil Chloranil (nach Gräbe's Vorschrift dargestellt) auf zwei Theile Dimethylanilin einwirken, so beobachtet man schon in der Kälte eine tiefblaue Färbung durch die ganze Masse, durch Erwärmen auf circa 50° vollendet sich die Reaction in der Weise, dass eine schön bronceglänzende Schmelze resultirt, die in Wasser unlöslich, an Alkohol und Essigsäure einen tief blau-violetten Farbstoff von grosser Reinheit abgibt. Verwendet man statt Dimethylanilin Methyl-diphenylamin, so erhält man einen blauen Farbstoff, der an Schönheit das feinste Blau übertrifft.

Die Reactionen verlaufen sehr glatt und geben hohe Ausbeuten.

Die Sulfurirung der gereinigten Reactionsprodukte geht schwieriger von statten als diejenige des Triphenylrosanilins.

Mit der Feststellung der Bildungsweise und Constitution bin ich beschäftigt. Wie es scheint wirkt 1 Mol. Chloranil auf 2 Mol. Dimethylanilin u. s. w. und die Reaction ist durch den Chinonsauerstoff bedingt.

Chinon giebt sämmtliche Reactionen wie gechlorte Chinone, die Reaction erfolgt indess nicht so leicht und die erhaltenen Produkte zeigen nicht die glänzenden färbenden Eigenschaften.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1863, 340.