

worden sind, mit dem die primären und secundären Amine, sowie das noch unveränderte Kresol leicht übergangen. Trennung dieser Körper im Destillat auf üblichem Wege. — Das abgeänderte Verfahren empfiehlt sich durch Expeditivität.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g.

Werden die drei isomeren Kresole mit überschüssigem Bromzink-Ammoniak und Bromammonium oder den correspondirenden Chlorverbindungen anhaltend auf 310—340° erhitzt, so verwandeln sie sich in die ihnen entsprechenden Monotolyl- und Ditolylamine.

Die gesammte Aminaubeute betrug bis über 70, 60 und 75 pCt. vom Gewichte des angewandten Para- resp. Ortho- und Metakresols.

Von den secundären Basen entsteht das Di-*o*-tolylamin nur in geringer, die isomere Para- und ebenso die Metaverbindung in reichlicher Menge.

Neben den Aminen bildete sich stets etwas dunkle, kohleartige Substanz. Auch war immer noch unverändertes Phenol nachzuweisen.<sup>1)</sup>

Zürich. Universitätslaboratorium.

#### 119. A. Michael und G. M. Browne: Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Vor einigen Monaten<sup>2)</sup> haben wir über eine neue Bromzimmtsäure berichtet, die bei der Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropionsäure entsteht. Kurz darauf erschien eine Mittheilung von E. Erlenmeyer<sup>3)</sup> über denselben Gegenstand, wonach bei dieser Reaction zuerst eine bei 153° schmelzende isomere Säure gebildet wird, die durch Behandlung mit Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung in unsere Säure übergeht. Erlenmeyer giebt ferner eine chemische Erklärung der Constitution von vier Bromzimmtsäuren und anderen ähnlichen scheinbar abnormen Isomeriefällen. Wir möchten unsere

<sup>1)</sup> Ueber die Umwandlung noch höher molecularer Homologen des Benzolphenols in Amine wird von anderer Seite berichtet werden. V. Merz.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1378.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1936.

Versuche zur Erhaltung der bei  $153^{\circ}$  schmelzenden Säure, die Resultate der Dampfdichtebestimmungen von drei Bromzimmtsäureäthern und über eine neue Bromzimmtsäure hier kurz mittheilen.

$\alpha$ -Bromzimmtsäureäthyläther. — Diese Verbindung wurde erhalten nach Angaben von Barisch durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Bromzimmtsäure. Der Körper siedet unter gewöhnlichem Luftdruck mit geringer Zersetzung bei  $289^{\circ}$ — $290^{\circ}$ ; bei  $202^{\circ}$ , ganz ohne Zersetzung, bei 30 mm Druck. Zur Dampfdichtebestimmung musste die Brühl'sche Modification der Hofmann'schen Methode angewandt werden, da wir nach jener Methode kein brauchbares Resultat erhalten haben. Die Bestimmungen wurden im Anilindampf ausgeführt.

I. 0.0303 g des Aethers gaben 156.5 ccm Dampf bei  $183^{\circ}$  und 21.42 mm Quecksilbertension. Dampfdichte = 8.871.

II. 0.0321 g gaben 194.4 ccm mit 18.94 mm Quecksilbertension. D. = 8.56.

Molekulargewicht des Aethers	Gefunden	
	I.	II.
255	257	248

$\alpha\lambda$ - $\alpha$ -Bromzimmtsäureäthyläther (früher  $\beta$ -). Zur Darstellung dieser Verbindung durfte Salzsäure nicht angewendet werden, da bekanntlich nur der  $\alpha$ -Aether auf diese Weise entsteht<sup>1)</sup>. Man erhält ihn aber sehr leicht, analog der Darstellung des Maleinsäureäthers<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von jodfreiem Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure im Dunkeln. Die Reaction ist heftig und ist nach wenigen Minuten vollendet. Dieser Aether siedet unzersetzt bei  $173^{\circ}$ — $174^{\circ}$  unter 30 mm Druck. Bei der Verseifung des destillirten Aethers entsteht eine bei  $120^{\circ}$  schmelzende Säure, die in ihren Eigenschaften mit der ursprünglichen Säure übereinstimmt.

Die Dampfdichtebestimmungen, nach der Brühl'schen Modification, gaben folgende Resultate:

I. 0.0459 g gaben 195 ccm Dampf bei  $183^{\circ}$  mit 26.6 mm Quecksilberspannkraft. D. = 8.685.

II. 0.0464 g gaben 194.2 ccm Dampf mit 26.14 mm Quecksilberspannkraft. D. = 8.971.

Moleculargewicht	Erhalten	
	I.	II.
255	251	259

$\beta$ -Bromzimmtsäureäthyläther. Erhalten durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der bei  $158.5^{\circ}$  schmelzenden Bromzimmtsäure. Er bildet ein schweres Oel S, das (unzersetzt) bei  $150^{\circ}$ — $152^{\circ}$  unter 15 mm Druck siedet. Mit concentrirter Kalilauge verseift, giebt er ein neutrales, halogenfreies Oel und Phenylpropionsäure.

<sup>1)</sup> Barisch, Journ. für pract. Chemie XX, 182.

<sup>2)</sup> Anschütz, diese Berichte XII, 2282.

0.0455 g gaben 160.1 cem Dampf bei 183° mit 31.17 mm Quecksilberspannkraft.  $D = 8.948$ .

Moleculargewicht	Erhalten
255	259

Diese Körper wurden mit exacten Resultaten analysirt. Die erhaltenen Resultate der Dampfdichtebestimmungen beweisen, dass die Bromzimmtsäureäther im Dampfzustand nicht verdoppelte, sondern einfache Moleküle besitzen.

Wir haben in unserer ersten Mittheilung eine zweite Säure erwähnt, die bei der Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropionssäure entsteht, und Erlenmeyer<sup>1)</sup> hat die Vermuthung ausgesprochen, dass sie mit seiner bei 153° C. schmelzenden Säure identisch sei, trotzdem wir hervorhoben, dass die Verbindung der  $\alpha$ -Bromzimmtsäure sehr ähnlich ist und diese Säure durchaus keine Aehnlichkeit mit der Erlenmeyer'schen Säure zeigt. Die Verbindung findet sich in der alkoholischen Mutterlauge bei der Verarbeitung der  $\beta$ -Bromzimmtsäure, und man erhält sie, gemengt mit dieser Verbindung, beim langsamen Eindampfen. Zur Trennung kann man das Gemisch in Chloroform auflösen und die Lösung freiwillig an der Luft verdunsten lassen. Die würfelförmigen Krystalle können mit Leichtigkeit von den Krystallen der  $\beta$ -Säure mechanisch getrennt werden. Viel leichter aber ist es, das Gemenge sorgfältig in verdünntem Alkali zu lösen und die neutrale Lösung mit einer Chlorbaryumlösung zu versetzen, wobei das schwerlösliche Baryumsalz der neuen Säure niederfällt und durch einmalige Krystallisation aus Wasser völlig rein erhalten werden kann. Obwohl die Untersuchung dieser Säure nicht zum Abschluss gelangte, da wir leider durch einen Zufall unseren Vorrath an dieser schwer zu erhaltenden Substanz verloren haben, fassen wir die gewonnenen Resultate tabellarisch zusammen und geben gleichzeitig die entsprechenden Eigenschaften der sehr ähnlichen  $\alpha$ -Bromzimmtsäure:

(Siehe oben S. 553.)

Die Säure unterscheidet sich scharf von der  $\beta$ -Säure in ihrem Verhalten zu concentrirten, alkalischen Lösungen, indem sie dabei keine Zersetzung in der Kälte erleidet. Trotz der Aehnlichkeit mit der  $\alpha$ -Säure glauben wir uns berechtigt, die Verbindung als eine neue Bromzimmtsäure zu bezeichnen. Nach Erlenmeyer und Stockmeier bildet das Additionsproduct von Bromwasserstoff zu Phenylpropionssäure eine bei 153.5° schmelzende Bromzimmtsäure, die erst durch abermalige Behandlung mit Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung in die bei 159° schmelzende Säure übergeht. Obwohl unser Verfahren zur Gewinnung der letzten Säure mit der von diesen Forschern zur Darstellung der bei 153° schmelzenden Säure angewandten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1937.

$\alpha$ -Säure.	Neue Bromzimmtsäure.
Schmelzpunkt: 130—131°.	Schmelzpunkt: 133—134°.
Krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln.	Aehnliche Krystalle, zeigen aber Endflächen, die bei der $\alpha$ -Säure nicht beobachtet werden konnten.
Aus Chloroform bei langsamem Verdunsten in langen Nadeln, leicht löslich in Alkohol.	Aus Chloroform als dicke, rhombische Prismen, leicht löslich in Alkohol und in heissem Benzol, spärlich in Schwefelkohlenstoff, heissem Petroleumäther und heissem Wasser, sehr wenig in denselben Lösungsmitteln, wenn sie kalt sind.
Ammoniumsalz.	Ammoniumsalz.
Flache Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.	Flache Nadeln, wenig löslich in kaltem, reichlich in heissem Wasser. (Nicht analysirt.)
Baryumsalz.	Baryumsalz.
Glänzende rhombische Blättchen, ohne Krystallwasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser:	Glänzende rhombische Blättchen, ohne Krystallwasser, mässig löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser, aber immerhin sechsmal löslicher als das $\alpha$ -Salz:
1000 Theile Wasser bei 6° C. enthielten nur 1.2 Theile Salz.	1000 Theile Wasser bei 6° C. enthielten 7.76 Theile Salz.

Methode übereinstimmt und wir niemals das Auftreten eines solchen Körpers beobachtet haben, versuchten wir, nachdem wir die Broschüre des Herrn Stockmeier erhalten hatten, möglichst genau nach der dort angegebenen Vorschrift seine Säure darzustellen, und, da dies uns nicht gelang, haben wir ferner, ohne bessere Resultate, mehrere Abänderungen derselben versucht. Stockmeier krystallisirt das Rohproduct aus Benzol, ein Lösungsmittel, das unter gewissen Umständen nicht geeignet ist, die  $\beta$ -Säure von der oben beschriebenen Verbindung zu trennen. Wenn man die Addition bei 0° vor sich gehen lässt, so erhält man ein Gemisch, das in den meisten Fällen schon durch mehrmalige Krystallisation aus Benzol eine bei 158° schmelzende Säure liefert, dagegen scheint es, dass, wenn man das Gemisch mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, die Trennung mittelst Benzol fast unmöglich ist. Wir erhielten z. B. einmal ein Gemisch, das viermal aus Benzol krystallisirt constant bei 117° schmolz, aber eine einzige Krystallisation aus Alkohol hob den Schmelzpunkt auf 158°. Wir vermuthen, dass die bei 153° schmelzende Brom-

zimmtsäure aus einem Gemenge von  $\beta$ - und den obenbeschriebenen Bromzimmtsäuren besteht.

Ich möchte einige Bemerkungen betreffend die von E. Erlenmeyer<sup>1)</sup> kürzlich gegebene Erklärung der Isomerie der Fumar- und Maleinsäuren, sowie der Bromzimmtsäuren hinzufügen.

Erlenmeyer nimmt an, dass die Fumarsäure aus zwei Molekülen Maleinsäure besteht, wobei der Sauerstoff des Carbonyls den Zusammenhang vermittelt. Nun haben Hübner und Schreiber<sup>2)</sup> die Dampfdichten des Fumarsäureäthers und Maleinsäureanhydrids genommen und dieselben als normal gefunden. Man kann allerdings daraus nur auf das Molekulargewicht des Aethers im Dampfzustand schliessen, aber es giebt einen unzweideutigen Beweis, dass die Erlenmeyer'sche Erklärung nicht statthaft ist. Nach dieser Annahme muss der Dampf des Fumarsäureäthers aus Maleinsäureäther bestehen, man hätte also einen Maleinsäureäther, der nur im Dampfzustand existirt, und schon durch diese Eigenschaft würde seine Verschiedenheit von dem gewöhnlichen Maleinsäureäther, der nach Anschütz<sup>3)</sup> unverändert destillirt, bewiesen. Obwohl die Erlenmeyer'sche Annahme nicht mit bekannten Thatsachen übereinstimmt, so ist, worauf Anschütz<sup>4)</sup> vor Kurzem hingewiesen hat, nicht undenkbar, dass die Fumarsäure die verdoppelte Molekulargrösse besitze, allein diese Annahme würde die Existenz von mindestens einem Isomeren der Maleinsäure voraussetzen, wobei man auch hier die Existenz von alloisomeren Körpern anerkennen müsste. Es scheint aber, dass durch diese Annahme von Kekulé und Anschütz<sup>5)</sup> nichts zur Aufklärung der Isomerie der Fumar- und Maleinsäuren gewonnen wird, und die einzige Thatsache, die vielleicht darauf hindeutet, ist von van't Hoff<sup>6)</sup> vorhergesehen und durch seine bekannte Hypothese erklärt worden, sowie später von Le Bel<sup>7)</sup> als eine Folge der von ihm aufgestellten geometrischen Formeln der betreffenden Säuren.

In Betreff der von Erlenmeyer angegebenen Constitutionsformeln der Bromzimmtsäuren sprechen schon chemische Gründe gegen seine Annahmen. Nach seiner Auffassung muss die  $\alpha$ -Bromzimmtsäure in der Kälte durch Salzsäure in die  $\beta$ -Bromsäure übergeführt werden; die neue durch Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropiolsäure gewonnene Bromzimmtsäure ist die Doppelt- $\alpha\beta$ -Säure und sollte bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1937.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Chemie 1871, 713.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 2282.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 1400.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIV, 717.

<sup>6)</sup> Die Lagerung der Atome im Raume, 40.

<sup>7)</sup> Bull. soc. Chim. XXXVII, 300.

der Zersetzung der Dibromhydrozimmtsäure oder beim Mischen ihrer Componenten entstehen; in Wirklichkeit lässt sich das dabei erhaltene Gemenge mit grosser Leichtigkeit in seine Bestandtheile auflösen: die Doppelt- $\beta$ -Bromsäure geht bei 0° durch Bromwasserstoff in die Doppelt- $\alpha\beta$ -Säure über, eine Vertauschung der Ortsstellung des Broms vermittelt Bromwasserstoff, die meines Wissens ohne Beispiel ist: nach Erlenmeyer und Stockmeier gehen die  $\alpha$ - und  $\alpha\lambda$ - $\alpha$  (alte  $\beta$ )-Bromzimmtsäuren durch Aufnahme von Brom in die nämliche Tribromhydrozimmtsäure über, eine Thatsache, die sehr gegen die Auffassung der Allo- $\alpha$ -Säure als  $\beta$ -Säure spricht; und endlich siedet der Aether der bei 159° schmelzenden Säure bei niedrigerer Temperatur als der Aether der  $\alpha$ -Säure, wäre er aber der Aether einer Doppelt- $\alpha\beta$ -Säure, so sollte ihm jedenfalls ein höherer Siedepunkt zukommen.

Entscheidend scheinen mir aber die angeführten Dampfdichtebestimmungen der Bromzimmtsäureäther, die nicht weiter besprochen werden, da sie nur eine Wiederholung der bei der Besprechung der Fumar- und Maleinsäure angegebenen Gründe sein würden. Es sind aber die Isomerieverhältnisse der Bromzimmtsäuren von Wichtigkeit zur Beurtheilung derjenigen der Fumar- und Maleinsäuren. Die Allo- $\alpha$ -Säure geht durch Halogensäuren glatt in die  $\alpha$ -Säure über, sie entspricht also der Maleinsäure. Dieser Auffassung entsprechend siedet der Aether jener Säure bei niedrigerer Temperatur als der  $\alpha$ -Aether, die Säure aber geht durch Erhitzen in die  $\alpha$ -Säure über, ein Verhalten, das dem der Fumar- und Maleinsäuren gerade entgegengesetzt und nicht gut mit einer Annahme der verdoppelten Molekulargrösse der  $\alpha$ -Bromsäure vereinbar ist.

Zur Erklärung der abnormen Isomeriefälle hat van't Hoff bekanntlich eine Reihe sinnreicher Hypothesen über die Lagerung der Atome im Raume aufgestellt. Ohne näher darauf einzugehen, möchte ich doch hervorheben, dass in der van't Hoff'schen Hypothese nicht genügend zwischen physikalischer und chemischer Isomerie unterschieden wird. Es scheint mir eine sehr bedenkliche Annahme, dass die Constitution von Körpern, die sich nur durch eine einzige optische Eigenschaft unterscheiden, auf die nämliche Weise erklärt werden soll als die Constitution von Körpern, die ganz verschiedene chemische Eigenschaften haben, umsomehr, da man nun weiss, dass die Natur jener optischen Erscheinungen von dem Lösungsmittel, sogar von der Concentration der Lösung abhängig ist. Ebensowenig scheinen die von Le Bel vorgeschlagenen geometrischen Formeln der Malein- und Fumarsäuren statthaft, da eine solche Annahme die Existenz von zwei Bernsteinsäuren berechtigt, die bei der Reduction von Malein- und Fumarsäure entstehen sollten.

Ich glaube, dass die folgenden Sätze dem thatsächlich Bekannten sehr nahe liegen:

I. Körper, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, können in zwei chemisch verschiedenen — alloisomeren — Formen existiren, und eine von diesen kann in zwei physikalischen Modificationen auftreten, die sich gegen polarisirtes Licht verschieden verhalten.

II. Körper, die zwei einfach ungesättigte, aneinander gebundene Kohlenstoffatome, die mit verschiedenartigen Gruppen verbunden sind, enthalten, können in zwei alloisomeren Modificationen existiren<sup>1)</sup>.

Tufts College, Mass., U. S. A.

## 120. G. A. Hagemann: Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

(Eingegangen am 3. Februar; vorgetragen in der Sitzung vom 14. Februar von Hrn. P. Knudsen.)

Das Berthollet'sche Problem: »wie theilen sich zwei Säuren in wässriger Lösung in eine Basis?« ist von Thomsen zum Gegenstand umfassender Untersuchungen gemacht worden. Dieselben veranlassten ihn zur Aufstellung des Begriffs der Avidität, die er als das Bestreben einer Säure nach Neutralisation definierte. Thomsen's thermochemische Begründung der Aviditätstheorie, welche enthalten ist in seinen »Thermochemischen Untersuchungen« I, hat später eine Bestätigung gefunden durch die von Ostwald ausgeführten volumchemischen Untersuchungen<sup>2)</sup>, welche, trotzdem sie auf einem wesentlich anderen Wege gefunden waren, sehr befriedigend, zum Theil sogar sehr genau mit Thomsen's Ergebnissen übereinstimmten. Die Frage schien hiermit erschöpfend beantwortet zu sein. Allerdings machte Berthelot gegen die Thomsen'sche Aviditätslehre einige und zwar sehr gewichtige Einwände geltend, vermochte aber nicht damit durchzudringen.

Fasst man indessen die Sache näher in's Auge, so fordern besonders die folgenden Thatsachen zum Nachdenken auf: Die Neutralisationswärme der Schwefelsäure mit einer ganzen Reihe von Basen ist constant und beträgt ungefähr 31000<sup>o</sup>, während die der Salpeter-

<sup>1)</sup> Die Frage, ob Alloisomerie möglich ist, wenn nur eines der ungesättigten Kohlenstoffatome ungleichartige Gruppen verbindet, ist noch nicht zu entscheiden, bedenkt man aber, dass die ungesättigte Bindung eine ungleiche Gruppe zu vertreten scheint, so liegt die Möglichkeit derselben sehr nahe.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. Ergänzungs-b. VIII. 154 und II, 429.