

gezogen wird. Dem gegenüber haben wir nun Versuche in der Absicht begonnen, zu untersuchen, ob sich nicht einerseits durch Zusatz von leicht reducirebaren Oxydationsmitteln diese Theilnahme der metaständigen Nitrogruppe an der Synthese verhindern lässt, und ob nicht andererseits mit noch anderweitig substituirten Metantranilinen die Chinolinsynthese wieder glatt und einfach verläuft.

Freiburg in Br., im April 1887.

290. Ernst Bornemann: Ueber die *m*-Methylzimmtsäure.

(Eingegangen am 29. April.)

Im letzten Heft dieser Berichte S. 1212 beschreibt Hr. Wilhelm Müller die *m*-Methylzimmtsäure als eine von ihm neu dargestellte Verbindung. Ich erlaube mir darauf hinzuweisen, dass dieselbe bereits vor einigen Jahren von mir erhalten und in der Abhandlung »Ueber die Étard'sche Reaction zur Darstellung aromatischer Aldehyde etc.«, eine Untersuchung, welche ich unter Leitung des Hrn. Prof. F. Tiemann ausgeführt habe, beschrieben worden ist.¹⁾ Hierbei möchte ich hervorheben, dass dieselbe aus Wasser sehr gut in feinen, weissen, seideglänzenden, wohl ausgebildeten Nadeln krystallisiert, welche bei 110—111° C. schmelzen, und dass Eisenchlorid in der Lösung ihres Ammoniaksalzes, gleich der Zimmtsäure, ein charakteristisches gelbes, selbst in heissem Wasser unlösliches Eisensalz erzeugt.

Auch liegt der Schmelzpunkt der völlig reinen *m*-Toluylsäure nicht bei 105°, sondern bei 110° C., wie ich des öfteren zu constatiren Gelegenheit hatte.

Berlin im April 1887.

291. Richard Anschütz und Charles C. Selden: Beiträge zur Kenntniss der beiden Glaser'schen Monobromzimmtsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. April.)

Unter den einbasischen isomeren Säuren, die ähnliche Uebergänge ineinander zeigen wie Fumarsäure und Maleinsäure, sind die beiden von Glaser²⁾ entdeckten Monobromzimmtsäuren die einladendsten für ein eingehenderes Studium. Wir haben daher schon seit längerer

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1474.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 330.

Zeit eine vergleichende Untersuchung der Derivate beider Säuren in Anlehnung an die Resultate der Arbeiten des einen von uns über Fumarsäure und Maleinsäure aufgenommen und wollen einige unserer Beobachtungen im Nachfolgenden mittheilen.

Die Aether- der α - und der β -Bromzimmtsäure.

Barisch¹⁾ hat vor einigen Jahren gezeigt, dass bei dem Behandeln der β -Bromzimmtsäure mit Alkohol und Salzsäure der Aethyläther der α -Bromzimmtsäure entsteht, analog der Bildung von Fumarsäureäther aus Maleinsäure, Alkohol und Salzsäure. Da sowohl die β -Bromzimmtsäure in α -Bromzimmtsäure als die Maleinsäure in Fumarsäure durch Salzsäure allein umgewandelt werden kann, so hat das Verhalten der β -Bromzimmtsäure und der Maleinsäure gegen Alkohol und Salzsäure nichts Befremdliches. Schliesst man dagegen die freien Halogenwasserstoffsäuren bei der Aetherificirung aus, behandelt man maleinsaures Silber mit Jodalkylen, so entstehen, wie der eine von uns früher zeigte²⁾, in der That Alkyläther der Maleinsäure. Wir haben daher das β -monobromzimmtsäure Silber mit Jodalkylen behandelt, Versuche, die schon Barisch in Aussicht stellte und Michael und Browne³⁾ neuerdings unter Anwendung von Jodäthyl ebenfalls ausführten.

β -Bromzimmtsäuremethyläther, wird durch Einwirkung von Jodomethyl auf trocknes β -bromzimmtsäures Silber erhalten und bildet eine klare, leicht gelblich gefärbte, etwas ölige Flüssigkeit, die beim Verseifen mit sehr concentrirter Kalilauge bei gelinder Wärme fast reine, bei 118—119° schmelzende β -Bromzimmtsäure ergiebt. Der unter verminderter Druck, etwa 11 mm, bei 145—147° (Temperatur des Paraffinbades 165—170°) constant siedende Aether verhielt sich gegen concentrirte Kalilauge wie der nicht destillirte Aether, er lieferte ebenfalls reine β -Bromzimmtsäure. Destillirt man dagegen den β -Bromzimmtsäuremethyläther unter gewöhnlichem Druck in einem Graphitbad, so geht von 286.5—288.5° eine Flüssigkeit über, die fast reiner α -Bromzimmtsäuremethyläther ist, denn sie liefert bei der vorsichtigen Verseifung reine α -Bromzimmtsäure.

α -Bromzimmtsäuremethyläther: $C_6H_5C_3HBrO_2CH_3$. Der wie eben angegeben entstandene Aether siedet unter etwa 14 mm Druck bei 158.5—159.5°, (Temperatur des Paraffinbades 178—183°) und ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlenwerthe:

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 20, 182.

²⁾ Diese Berichte XII, 2282.

³⁾ Diese Berichte XX, 550.

I. 0.1954 g Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.3632 g Kohlensäure und 0.0673 g Wasser.

II. 0.2465 g Substanz lieferten 0.4561 g Kohlensäure und 0.0868 g Wasser.

	Berechnet für C ₁₀ H ₉ BrO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	49.79	50.69	50.46 pCt.
H	3.73	3.83	3.91 >

Bei beiden Analysen ist der Kohlenstoff etwas zu hoch gefunden worden, eine Beobachtung, auf die wir später eingehen.

β -Bromzimmtsäureäthyläther: C₆H₅C₃HBrO₂C₂H₅, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl bereitet, bildet ebenfalls eine klare, leicht gelb gefärbte, dickliche Flüssigkeit, die unter etwa 105 mm Druck bei 151.5—153° (Temperatur des Paraffinbades 175—182°) siedet und bei der Verseifung mit concentrirter Kalilauge reine β -Bromzimmtsäure ergab. Michael und Browne ermittelten unter 30 mm Druck den Siedepunkt bei 173—174°, wir fanden unter etwa 30 mm Druck den Siedepunkt bei 176.5—177° (Temperatur des Paraffinbades 195—202°).

I. 0.1953 g Substanz lieferten 0.1425 g Bromsilber.

II. 0.1859 g Substanz lieferten 0.1367 g Bromsilber.

III. 0.2551 g Substanz lieferten 0.4833 g Kohlensäure und 0.1042 g Wasser.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ BrO ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	51.76	—	—	51.67 pCt.
H	4.31	—	—	4.53 >
Br	31.38	31.05	31.29	— >

α -Bromzimmtsäureäthyläther: C₆H₅C₃HBrO₂C₂H₅, entsteht, wenn man den β -Bromzimmtsäureäthyläther für sich unter gewöhnlichem Druck destillirt, was unter Anwendung eines Graphitbades bei 293.5—295.5° stattfindet, also etwa bei der Temperatur, bei welcher nach den übereinstimmenden Angaben von Barisch, sowie von Michael und Browne der aus α -Bromzimmtsäure, Alkohol und Salzsäure dargestellte α -Bromzimmtsäureäther siedet. Bei der Destillation des β -Bromzimmtsäureäthyläthers erleidet indessen ein Theil der Substanz eine weitergebende Zersetzung, wie sich bei der Rectification unter verminderterem Druck zeigte. Der durch Ausfractioniren unter 10 mm Druck gewonnene, bei 159—160.5° (Temperatur des Paraffinbades 185°), siedende α -Bromzimmtsäureäthyläther ergab bei der Analyse folgende Zahlenwerthe:

I.) 0.2632 g Substanz lieferten 0.5080 g Kohlensäure und 0.1056 g Wasser.

II. 0.2336 g Substanz lieferten 0.4510 g Kohlensäure und 0.0927 g Wasser.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ BrO ₂	Gefunden
		I. II.
C	51.76	52.63 52.65 pCt.
H	4.31	4.45 4.40 »

Michael und Browne geben den Siedepunkt des α -Bromzimmtsäureäthyläthers aus α -Bromzimmtsäure, Alkohol und Salzsäure unter 30 mm Druck zu 202° an, wir fanden den Siedepunkt des durch Destillation von β -Bromzimmtsäureäthyläther erhaltenen α -Bromzimmtsäureäthyläthers unter etwa 29.5 mm Druck bei 186.5—188.5°. Bei der vorsichtigen Verseifung des analysirten Aethers mit Kalilauge in der Kälte entstand bei 130—131° schmelzende α -Bromzimmtsäure, die bei der Elementaranalyse folgende Resultate ergab:

- I. 0.1912 g Substanz lieferten 0.3373 g Kohlensäure und 0.0572 g Wasser.
 II. 0.1718 g Substanz lieferten 0.3010 g Kohlensäure und 0.0501 g Wasser.

Ber. für C ₉ H ₇ BrO ₂	Gefunden
	I. II.
C 47.57	48.19 47.77 pCt.
H 3.08	3.33 3.24 »

Fragen wir uns nach der Ursache der Umwandlung der β -Bromzimmtsäurealkyläther in die entsprechenden α -Bromzimmtsäurealkyläther bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, so ist es uns zweifelhaft, ob dieselbe in der hohen Temperatur zu suchen ist. Die beiden durch Destillation erhaltenen α -Bromzimmtsäureäther ergaben bei der Elementaranalyse etwas zu hohe Werthe für Kohlenstoff. Diese Thatsache würde ihre Erklärung finden, wenn man annimmt, dass ein kleiner Theil der Bromzimmtsäureäther unter Abspaltung von Bromwasserstoff in die entsprechenden Phenylpropiolsäureäther¹⁾ übergegangen ist. Der auf diese Weise in Freiheit gesetzte Bromwasserstoff könnte vielleicht eine wesentliche Rolle bei der Umwandlung der β - in die entsprechenden α -Bromzimmtsäureäther spielen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Siedepunkte der vier untersuchten Bromzimmtsäureäther unter vermindertem Druck zusammengestellt:

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass wir im Anschluss an die Versuche über die Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen des Zimmtsäurephenyläthers (diese Berichte XVIII, 1945) das Verhalten des Phenylpropiolsäurephenyläthers bei höherer Temperatur untersuchten und zu unserer Ueerraschung fanden, dass dieser letztere Aether unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirt. Ueber den Phenylpropiolsäurephenyläther, das Phenylpropiolsäurechlorid und einige andere Phenylpropiolsäurederivate soll nächstens Genauereres mitgetheilt werden.

	Druck etwa	Temperatur des Bades	Siedepunkt
β -Bromzimmtsäuremethylläther . . .	11 mm	165—170°	145—147°
α -Bromzimmtsäuremethylläther . . .	14 "	178—183°	158.5—159.5°
β -Bromzimmtsäureäthylläther . . .	10.5 "	175—182°	151.5—153°
α -Bromzimmtsäureäthylläther . . .	10 "	185°	159—160.5°

Vergleicht man die α - und die β -Bromzimmtsäure mit Fumarsäure und Maleinsäure, so entspricht die α -Säure offenbar der Fumarsäure und die β -Säure der Maleinsäure. Der eine von uns zeigte früher¹⁾, dass die Maleinsäureäther höher sieden als die entsprechenden Fumaräther; man hätte daher erwarten sollen, dass die Aether der β -Bromzimmtsäure höher sieden würden, als die entsprechenden Aether der α -Bromzimmtsäure, allein gerade das umgekehrte ist der Fall.

α -Bromzimmtsäurechlorid, $C_6H_5C_3HBrOCl$. Ehe wir diese Verbindung, die sich sowohl bei der Behandlung von α - als von β -Bromzimmtsäure mit Phosphorpentachlorid bildet, beschreiben, möge an die Erfahrungen erinnert werden, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Wirtz²⁾ vor einiger Zeit bei dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Maleinsäure sammelte. Es wurde nämlich ein unter gleichem Druck höher als Fumarylchlorid siedender Körper erhalten, der bei der Analyse auf die Formel $C_4H_2Cl_2O_2$ stimmende Zahlenwerthe ergab. Allein diese Verbindung veränderte sich beim Aufbewahren in einer zugeschmolzenen Glasküvette freiwillig, wie es scheint unter Bildung von Fumarylchlorid. Die Untersuchung dieser Reaction soll in nächster Zeit wieder aufgenommen werden, sie wurde einstweilen bei Seite gelegt, weil es sich als nothwendig erwies, vorher die Anilide der Fumar- und Maleinsäure besser kennen zu lernen.

Unsere Bemühungen, aus der β -Bromzimmtsäure ein von dem α -Bromzimmtsäurechlorid verschiedenes Chlorid zu gewinnen, waren erfolglos. Auch wenn man statt der freien Säure β -bromzimmtsäure Salze anwendet, entsteht ein in allen Eigenschaften mit dem α -Bromzimmtsäurechlorid identischer Körper.

Chlorid aus α -Bromzimmtsäure siedet unter etwa 12 mm Druck bei 152.4° (Temperatur des Bades 177°). Chlorid aus β -Bromzimmtsäure siedet unter etwa 12 mm Druck bei 152.6—152.8° (Temperatur des Bades 177°).

¹⁾ Diese Berichte XII, 2280.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1947.

Das α -Bromzimmtsäurechlorid bildet eine klare, schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, die bei der Analyse folgende Zahlenwerthe ergab:

I. 0.1822 g Substanz lieferten 0.2425 g Chlorsilber + Bromsilber und 0.0016 Silber.

II. 0.1670 g Substanz lieferten 0.2213 g Chlorsilber + Bromsilber und 0.0014 Silber.

III. 0.2002 g Substanz lieferten 0.3227 g Kohlensäure und 0.0472 g Wasser.

IV. 0.3197 g Substanz lieferten 0.5173 g Kohlensäure und 0.0727 g Wasser.

	Berechnet für C ₉ H ₆ BrClO	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	43.99	—	—	43.97
H	2.44	—	—	2.62
Br + Cl	47.04	46.87	46.59	—
				— ,

In Berührung mit Wasser geht das α -Bromzimmtsäurechlorid sehr langsam in die α -Bromzimmtsäure über, mit Ammoniak und mit Anilin liefert es das im Nachfolgenden beschriebene α -Bromzimmtsäureamid, resp. α -Bromzimmtsäureanilid. Besonders die letztere Verbindung haben wir häufig benutzt, um das aus β -Bromzimmtsäure dargestellte Chlorid als Chlorid der α -Bromzimmtsäure zu charakterisiren.

α -Bromzimmtsäureamid, C₆H₅.C₃HBrO.NH₂, wird durch Zusammenbringen von α -Bromzimmtsäurechlorid mit überschüssigem wässrigem Ammoniak erhalten und bildet aus heissem Wasser, in dem es schwer löslich ist, umkristallisiert perlmutterglänzende, sehr dünne, bei 118.5 — 119° schmelzende Blättchen.

I. 0.1651 g Substanz lieferten 0.1371 g Bromsilber.

II. 0.0839 g Substanz lieferten 0.0690 g Bromsilber.

III. 0.2640 g Substanz lieferten 14 ccm Stickstoff bei 16.5° unter 756.45 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₆ BrNO	Gefunden		
		I.	II.	III.
Br	35.40	35.33	35.00	— pCt.
N	6.19	—	—	6.10 ,

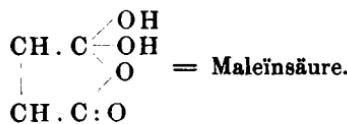
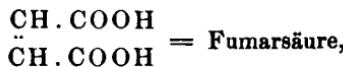
α -Bromzimmtsäureanilid, C₆H₅C₃HBrONH.C₆H₅, entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wenn man das α -Bromzimmtsäurechlorid mit Anilin zusammenbringt. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen weissen, bei 80° schmelzenden Nadeln, die sich bei mehrtagigem Verweilen in der alkoholischen Mutterlauge freiwillig in sechsseitige plattenförmige Krystalle verwandelten von genau demselben Schmelzpunkt wie die Nadeln.

I. 0.1845 g Substanz lieferten 0.1135 g Bromsilber.

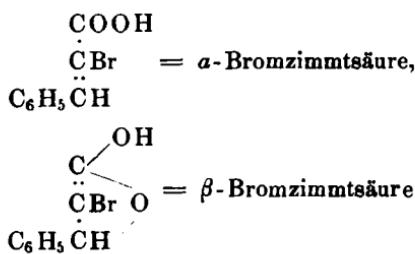
II. 0.2264 g Substanz lieferten 0.1402 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
	für C ₁₅ H ₁₂ BrNO	I. II.
Br	26.49	26.18 26.35 pCt.

In einer der Redaction von Liebig's Annalen eingereichten Abhandlung: »Zur Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure«, habe ich versucht die folgenden Formeln für diese Substanzen zu beweisen:



Es liegt nahe, die Isomerie ber beiden Monobromzimmtsäuren durch ähnliche Formeln zu veranschaulichen:



Aber vorläufig lege ich auf diese Formeln noch keinen besonderen Werth, denn ihre einzige Stütze ist die entfernte Analogie, die sie mit den obigen Ausdrücken für Fumarsäure und Maleïnsäure hervortreten lassen. Wie bei den zuletzt genannten beiden Säuren, so wird auch bei der α - und β -Bromzimmtsäure die Entscheidung durch das Experiment gegeben werden müssen, und ich hoffe über die Resultate einiger, von dem angedeuteten Gesichtspunkt aus unternommener Versuche in Bälde berichten zu können.