

Seite 257 schreibt er: »Ich habe in der langen Reihe von Beobachtungen über das Verhalten der ungesättigten Hydrosäuren nicht eine einzige Tatsache aufgefunden, welche für die Existenz von Parabinungen spräche, und glaube daher bewiesen zu haben, daß der Benzolkern in zwei Zuständen existieren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, daß jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Konstitution zukommt.«

Bei den isomeren Zimtsäuren zeichnen sich die Zustände des Benzols durch besondere Beständigkeit aus, so daß man die den beiden Zuständen entsprechenden Säuren von einander trennen und ohne Veränderung in Derivate verwandeln kann. Diese Zustände ließen sich auch bei einfachen Benzolabkömmlingen feststellen. So z. B. gelang es, die den beiden Zimtsäuren entsprechenden Benzaldehyde auf verschiedenen Wegen zu erhalten und diese durch die Perkinsche Reaktion einerseits direkt in Storaxsäure, andererseits in Heterozimtsäure überzuführen.

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß diese neu entdeckte Isomerie bei Benzolderivaten für die Biochemie von weittragender Bedeutung ist. So hat es sich z. B. herausgestellt, daß natürlicher Benzaldehyd anderer Herkunft zum größten Teil aus dem die Storaxsäure liefernden Benzaldehyd besteht.

Auf die Beobachtungen anderer Autoren (Kauffmann, Vorländer, Knoevenagel), welche bezüglich des Benzols zu ähnlichen Schlüssen führen, werde ich später eingehen.

74. E. Erlenmeyer jun.: Bemerkung zu der Abhandlung von Hrn. Biilmann über die isomeren Zimtsäuren.

[Mitteilung aus der Kaiserlichen Biologischen Anstalt zu Dahlem.]

(Eingeg. am 23. Januar 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Im Hinblick auf die voranstehend mitgeteilten Untersuchungen glaube ich heute davon Abstand nehmen zu sollen, auf eine nähere Besprechung der Beobachtungen, welche Hr. Biilmann¹⁾ bei den Isozimtsäuren gemacht hat, und den angeblichen Nachweis der Polymorphie einzugehen. Ich möchte nur bemerken, daß ein Teil seiner Beobachtungen mit früheren Beobachtungen von Liebermann und mir nicht im Einklang steht, und daß sie in ihrer Gesamtheit nicht genügen, um die auch heute noch von mir für wahrscheinlicher gehaltene Ansicht, daß es sich bei den drei aus der Allozimtsäure herstellbaren Zimtsäuren um sehr labile, in einander verwandelbare Iso-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 182 [1909].

mere handelt, zu widerlegen. Die Tatsache, daß sich Allozimtsäure durch ihre sehr viel geringere Löslichkeit in Petroläther von den Isozimtsäuren trennen läßt, und die Tatsache, daß diese Säuren auch neben und nach einander auskrystallisieren können, spricht entschieden nicht zugunsten von Polymorphie.

Erst nach Untersuchung der Salze und der Leitfähigkeit der Isozimtsäuren wird sich ein sicheres Urteil über diese Frage gewinnen lassen.

Meine letzte, in Gemeinschaft mit C. Barkow und O. Herz veröffentlichte Abhandlung (diese Berichte **40**, 653 [1907]) über isomere Zimtsäuren, in welcher sich auch die vollständige krystallographische Untersuchung der Isozimtsäure (Liebermann) und der triklinen Zimtsäure durch Hrn. Privatdozent Dr. Fock mitgeteilt findet, kennt Hr. Biilmann offenbar nicht, da sie auch nicht bei der Messung der von ihm erhaltenen Isozimtsäure (I.) berücksichtigt wird¹⁾. Bei Bekanntschaft mit dieser Abhandlung würde doch wohl Hr. Biilmann auch auf meine dort ausgesprochene veränderte Auffassung bezüglich der Bildung der Isozimtsäure (I.) aus der Allozimtsäure mit Brucin hingewiesen haben.

**75. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile
ätherischer Öle. (Über die Invertierung von Carvenen, $C_{10}H_{16}$
(Terpinen?), in Isocarvenen $C_{10}H_{16}$ (Isoterpinen?).**

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Januar 1909.)

In meiner letzten Abhandlung »Konstitutionsfrage des Terpinens«²⁾ hatte ich auseinandergesetzt, daß ich zur endgültigen Lösung dieser Frage einen anderen Weg eingeschlagen habe. Vor allen Dingen war es nötig, zunächst die Unterfrage zu erledigen, ob cyclische konjugierte doppelte Bindungen ebenfalls eine Exaltation aufweisen oder nicht. Ferner sollten, unbekümmert um die Frage nach der Konstitution des Terpinens, aus obigem Grunde die Terpene $\Delta^{1,3}$ -Dihydrocymol und $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol gewonnen werden, und zwar, wenn irgend angängig, in ganz reinem Zustande; das erstere Terpen wird als Carvenen bezeichnet, das letztere nenne ich Isocarvenen. Über die Darstellung des Carvenens vergleiche man meine letzte Arbeit;

¹⁾ Der von Fock gemessene Prismenwinkel von $55^{\circ} 10'$ ist von Hrn. Biilmann irrtümlich zu $50^{\circ} 10'$ angegeben.

²⁾ Diese Berichte **41**, 4474 [1908].