

## 153. R. Stoermer und P. Heymann:

**Hrn. Liebermann zur Erwiderung. — Zur Kenntnis der halogenierten Zimtsäuren und deren Verhalten im ultravioletten Licht.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 27. Februar 1913.)

Hr. C. Liebermann<sup>1)</sup> hat uns anlässlich unserer Veröffentlichung über die Bestimmung der Konfiguration der stereoisomeren Zimtsäuren<sup>2)</sup> vorgeworfen, daß wir uns den ersten Beweis für die Konfiguration angemaßt hätten. Wir würden diesem Vorwurf einen gewissen Schein von Berechtigung zuerkennen, wenn wir nicht darauf erwiderten und somit zugäben, daß seine Einwände zwingend erschienen.

Der Beweis Liebermanns für die Konfiguration der *allo*-Zimtsäure durch die Truxonbildung<sup>3)</sup> scheint uns nach wie vor nicht einwandfrei. Liebermann setzt in seiner Notiz Truxon gleich Indon und nimmt dabei an, daß Truxon, dessen Konstitution noch nicht sicher feststeht, ein Polymerisationsprodukt des noch unbekannten Indons sei. Selbst wenn man zugibt, daß diese Annahme wahrscheinlich ist, so ist doch darauf hinzuweisen, daß die Verwendung eines so energischen Agens wie rauchende Schwefelsäure nicht unbedenklich ist bei der Labilität der *allo*-Zimtsäure, und daß eine vorherige Umwandlung in Zimtsäure keineswegs ausgeschlossen ist. Freilich wäre dann noch durch Versuche festzustellen, warum die Truxonbildung aus gewöhnlicher Zimtsäure unter denselben Bedingungen so schlecht verläuft. Andererseits ist das Truxon, das bei der genannten Einwirkung entsteht, dasselbe Truxon, das aus  $\alpha$ -Truxillsäure hervorgeht, einer Säure, die sich so leicht durch Polymerisation von gewöhnlicher Zimtsäure bildet<sup>4)</sup>. Man könnte daher versucht sein, zu glauben, daß die Truxonbildung nicht nur über die gewöhnliche Zimtsäure, sondern auch über die  $\alpha$ -Truxillsäure hinwegführt. Folgende Versuche illustrieren den ersten Teil dieser Mutmaßung.

1. 0.3 g *allo*-Zimtsäure vom Schmp. 67–68° wurden in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und die Lösung nach 2–3 Minuten in Eiswasser gegossen. Die dabei abgeschiedene Säure schmolz roh bei 85–104°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 130–131°. Die Mischprobe mit reiner Zimtsäure ergab 132–133°. Die wäßrig-schwefelsaure Lösung enthielt noch Allosäure, die nach Isolierung und Impfen sofort erstarrte.

2. Die wiedergewonnene Allosäure wurde nochmals in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und ca. 6 Minuten damit in Berührung gelassen.

<sup>1)</sup> B. 46, 214 [1913].    <sup>2)</sup> B. 45, 3099 [1912].    <sup>3)</sup> B. 31, 2096 [1898].<sup>4)</sup> Riiber, B. 35, 2908 [1902].

Die jetzt durch Wasser in beträchtlicherer Menge ausfallende Säure schmolz sofort bei 129–130°. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, zeigte sie sofort den richtigen Schmelzpunkt der Zimtsäure und ergab den Mischschmelzpunkt 132.5°.

Truxon war bei beiden Versuchen noch nicht entstanden, was zeigt, daß die Bildung der gewöhnlichen Zimtsäure — wenigstens in konzentrierter Schwefelsäure — schneller verläuft, als die Truxonbildung, falls diese durch konzentrierte Schwefelsäure überhaupt zu erreichen ist. Aber auch in rauchender Schwefelsäure läßt sich, wenigstens in bestimmten Fällen, die Bildung von stabiler Zimtsäure in überwiegender Menge neben Truxon dartun.

3. 6 ccm rauchende Schwefelsäure (7% SO<sub>3</sub>) wurden mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt und in die eisgekühlte Mischung 0.3 g *allo*-Zimtsäure eingetragen. Nach 5 Minuten wurde in Eiswasser gegossen, wobei eine Lösung entstand, aus der sich nach und nach beim Stehen in Eis ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag abschied. Er wurde abgesogen, ausgewaschen und mit heißer Sodalösung ausgezogen. Der dabei erhaltene geringe Rückstand war offenbar Truxon, er schmolz roh bei ca. 260°. Die aus der Sodalösung gefällte Säure, an Menge etwa 5–6-mal so viel als die des Truxons, war Zimtsäure und gab mit reiner Zimtsäure keine Depression (129–130°).

Wir wollen den angeführten Versuchen durchaus keine volle Beweiskraft gegen die Liebermannsche Auffassung zuerkennen, aber man wird zugeben, daß sie die Unsicherheit in der Schlußfolgerung erhöhen.

Daß die von Liebermann ins Feld geführten physikalischen und chemischen Merkmale der beiden Zimtsäureformen für die Entscheidung der Konfigurationsfrage tatsächlich nicht absolut sicher zu verwerten sind, ist aus dem Verhalten der halogenierten Zimtsäure leicht abzuleiten. Schon das Beispiel der von Liebermann selbst untersuchten *allo*-β-Bromzimtsäure zeigt, daß in dieser Gruppe eine Säure den höheren Schmelzpunkt sowie geringere Löslichkeit haben und trotzdem die labile *allo*-Form sein kann. Die α,β-Dihalogenzimtsäuren, deren Konfiguration wegen der Indonbildung der stabilen Formen ja feststeht, zeigen weiter, daß der höhere Energieinhalt, der tiefere Schmelzpunkt, die größere Löslichkeit usw. nicht durch die *cis*-Stellung von Phenyl und Carboxyl allein bedingt ist.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{Cl}$	$\text{Cl} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
$\text{Cl} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{COOH}$	$\text{Cl} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{COOH}$
labil, Schmp. 101°, leichter löslich <sup>1)</sup>	stabil, Schmp. 121°, schwerer löslich.
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{Br}$	$\text{Br} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
$\text{Br} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{COOH}$	$\text{Br} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{COOH}$
labil, Schmp. 136°, schwerer löslich	stabil, Schmp. 100°, leichter löslich.

<sup>1)</sup> Diese bisher unbekannte Säure wird unten genauer beschrieben werden.

Man muß vielmehr annehmen, daß der Energieinhalt usw. von der Stellung und der Eigentümlichkeit der vier an der Äthylenbindung haftenden Gruppen bzw. Atome abhängt. In welcher Weise diese Gruppen Energieunterschiede bewirken, ist bis jetzt nicht erwiesen und es fehlt an einer sicheren Beurteilung hierfür.

Es erscheint uns daher recht unsicher, a priori vom Energieinhalt und anderen physikalischen Merkmalen auf die Konfiguration schließen zu wollen, wenn sich auch in vielen Fällen die typischen Kennzeichen der Fumar-maleinsäure-Isomerie wiederfinden.

Aus alledem sieht man, daß die bisherigen »Beweise« für die Konfiguration der beiden Zimtsäuren nur höchstens als Wahrscheinlichkeitsbeweise gelten können, die, bis exakte Beweise vorliegen, ja immer erfreulich bleiben. Wir können daher nach wie vor das Verdienst in Anspruch nehmen, diesen ersten vollkommen einwandfreien Beweis für die Konfiguration erbracht zu haben, und glauben behaupten zu dürfen, daß eine »die Sachlage verwirrende Legendenbildung« von uns in keiner Weise ausgegangen ist. Diesen Vorwurf hätte Lieberman mit gleichem Rechte auch anderen Autoren machen müssen, so A. Werner, einem gewiß unvoreingenommenen Kenner aller stereochemischen Literatur, der in seinem bekannten Lehrbuche<sup>1)</sup> (S. 209) erklärt, daß bei der *allo*-Zimtsäure »die *cis*-Stellung zwischen Phenyl und Carboxyl immerhin wahrscheinlich, wenn auch nicht bewiesen« sei.

In mehreren Abhandlungen<sup>2)</sup> hat der eine von uns den Einfluß des an ultravioletten Strahlen reichen Lichtes der Schottschen Quecksilberlampe auf stereoisomere Äthylenkörper dargetan und gezeigt, daß die stabilen Verbindungen sich so oft sehr glatt in ihre labilen Isomeren umlagern lassen. Es erschien uns als eine nicht unwichtige Aufgabe, die Einwirkung dieser Strahlen auf die in der Seitenkette halogenierten Zimtsäuren zu untersuchen, ihre Beziehungen zu einander und, wo nötig, ihre Konfiguration aufzuklären und die event. noch fehlenden Säuren dieser Gruppe aufzufinden. Gleichzeitig wurde die maximale Umlagerung bei verschiedener Dauer der Belichtung möglichst bis zum Gleichgewichtszustand festgestellt, soweit das bei den unvermeidlichen Fehlern, die in den Trennungsmethoden begründet sind, möglich war.

Während Sudborough und James<sup>3)</sup> die *allo*- $\alpha$ -Chlor-zimtsäure (Schmp. 111°) durch längere Sonnenbestrahlung oder Erhitzen

<sup>1)</sup> Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904.

<sup>2)</sup> R. Stoermer, B. **42**, 4865 [1909]; **44**, 637 [1911].

<sup>3)</sup> Soc. 89, 109 [1906].

in die hochschmelzende Form (Schmp. 137°) umlagern konnten, gelang uns der umgekehrte Vorgang mit Hilfe der ultravioletten Strahlen der Quecksilberlampe, ebenso bei dem Amid der stabilen Verbindung, das hier auffallenderweise niedriger schmilzt als das *allo*-Amid. Etwas schwieriger lagerte sich die  $\alpha$ -Bromzimtsäure (Schmp. 131°) in die *allo*-Form (Schmp. 120°) um.

Da die *allo*- $\alpha$ -Brom-zimtsäure zur *allo*- bzw. *iso*-Zimtsäure reduzierbar ist<sup>1)</sup> und die *allo*- $\alpha$ -Chlorzimtsäure ihr in sehr vielen Stücken sich ganz ähnlich verhält, so in der Bildung saurer Anilinsalze (s. unten) und sehr leicht löslicher Kalium- und Bariumsalze, so schließen wir uns der allgemeinen Anschauung an, ihnen die der *allo*-Zimtsäure entsprechenden Konfigurationen zuzuerteilen. Die *allo*- $\alpha$ -Chlorzimtsäure liefert mit konzentrierter Schwefelsäure ferner Chlortruxon<sup>2)</sup>, was ihre Konfiguration vielleicht unter bestimmten Voraussetzungen wahrscheinlich macht. Von den  $\beta$ -Brom-zimtsäuren hat man der bei 160° schmelzenden Form schon seit längerer Zeit wegen ihrer leichten und glatten Überführbarkeit in *allo*-Zimtsäure<sup>3)</sup> stets die Konfiguration dieser Säure zuerteilt. Erlenmeyer<sup>4)</sup> war es gelungen, aus dieser *allo*-Bromsäure durch längeres Erhitzen die bei 135° schmelzende stabile Form zu erhalten. Ganz bequem kann man, wie wir fanden, denselben Vorgang auch bewirken, wenn man die *allo*-Säure in Chloroform bei Gegenwart von Brom dem Sonnenlicht aussetzt. Indessen ist dieser Vorgang auch umkehrbar, indem die  $\beta$ -Bromzimtsäure so von uns bis zu 40% in ihre *allo*-Form umgelagert wurde, was uns bemerkenswert erscheint. Durch ultraviolettes Licht konnten wir die stabile 135°-er Säure in die höher schmelzende labile umlagern.

Bei den  $\beta$ -Chlor-zimtsäuren (Schmp. 142° und 132°) war bisher eine Umlagerung der einen in die andere Form nicht bekannt gewesen. Michael und Pendleton<sup>5)</sup> bezeichneten als *allo*-Form die bei 142° schmelzende Säure, aus Analogiegründen mit den entsprechenden Bromsäuren. Ein Ersatz des Halogens durch Wasserstoff war nicht zu erreichen gewesen, jedenfalls konnte keine *allo*-Zimtsäure nachgewiesen werden. Da aber die bei 132° schmelzende Säure in ihrem Verhalten, besonders der Salze, große Analogie mit der *allo*- $\beta$ -Bromzimtsäure zeigt und die 142°-er Säure eine ebensolche mit der  $\beta$ -Bromzimtsäure, so mußten wir die erstere als *allo*- $\beta$ -Chlor-

<sup>1)</sup> Michael, B. 34, 3652 [1901].    <sup>2)</sup> Manthey, B. 33, 3085 [1900].

<sup>3)</sup> Liebermann und Scholz, B. 25, 950 [1892]; Michael, B. 34, 3648 [1901]; Sudborough und Thompson, Soc. 83, 1153 [1903].

<sup>4)</sup> A. 287, 24 [1895].

<sup>5)</sup> J. pr. 40, 63 [1889]; Michael, B. 34, 3659 [1901].

zimsäure bezeichnen und für sie die *cis*-Form annehmen. Wir fanden, daß sie bei Gegenwart von etwas Brom fast glatt in die höher schmelzende Form umzulagern ist. Die danach als stabil zu bezeichnende Säure vom Schmp. 142° wurde durch ultraviolettes Licht bis zu 40% in die 132°-er Säure umgelagert. Als wir mit dieser Untersuchung beschäftigt waren, erschien eine Abhandlung von James<sup>1)</sup>, der aus der von ihm beobachteten Umwandelbarkeit der 132°-er Säure in die vom Schmp. 142° durch Erhitzen oder Sonnenbestrahlung, sowie ihrer Veresterungsgeschwindigkeit ebenfalls für die erstere Säure die *allo*-Form ableitete.

Bei den  $\alpha, \beta$ -Dihalogen-zimsäuren haben wir einstweilen darauf verzichtet, eine Form der Säurepaare als *allo*-Form zu bezeichnen, da hier Säuren, die zweifellos wegen der Indonbildung<sup>2)</sup> die Konfiguration der *allo*-Zimsäure haben, stabiler sind als die *trans*-Formen. Wir fanden hier, daß das Säurechlorid der *cis*-Dibrom-zimsäure mit Hilfe von Aluminiumchlorid quantitativ Dibrom-indon gibt, eine vielleicht allgemein verwendbare Methode.

Aus der bisher allein bekannten *cis*-Dichlor-zimsäure vom Schmp. 121° haben wir durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die hier noch fehlende *trans*-Form vom Schmp. 101° gewinnen können. Dieselbe Säure entstand dann auch noch aus der  $\alpha, \alpha$ -Dichlor- $\beta$ -chlor-propionsäure durch Abspaltung von Salzsäure und konnte durch Belichten mit etwas Brom im Sonnenlicht wieder in die stabilere Säure vom Schmp. 121° umgelagert werden, die bei der Einwirkung von Chlor auf Phenylpropionsäure<sup>3)</sup> ausschließlich entsteht.

Bei der Addition von Brom an Phenylpropionsäure<sup>4)</sup> erhält man bekanntlich die beiden Dibromzimsäuren nebeneinander. Eine Umlagerung der *trans*-Form in die *cis*-Form haben Roser und Haselhoff durch viel überschüssiges Brom bewirkt, während unter den gleichen Bedingungen die *cis*-Form unverändert blieb. Wir konnten beobachten, daß bei energischer Sonnenbestrahlung nach Hinzugabe von etwas Brom eine gegenseitige Umlagerung der einen Säure in die andere stattfindet. Allerdings bleibt hierbei die *cis*-Form (Schmp. 100°) immer im Übergewicht gegen die *trans*-Form (Schmp. 136°); sie kann daher in Übereinstimmung mit den genannten Autoren als stabilere gelten. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht geht sie bis zu 50% in die *trans*-Form über. Im Gegensatz zu Roser und Haselhoff erhielten wir mit Leichtigkeit Anilin-, Natrium- und Bariumsalze dieser Säuren.

<sup>1)</sup> Soc. 99, 1620 [1911].

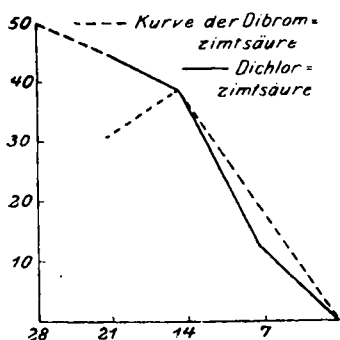
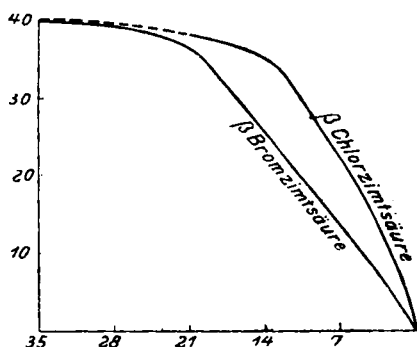
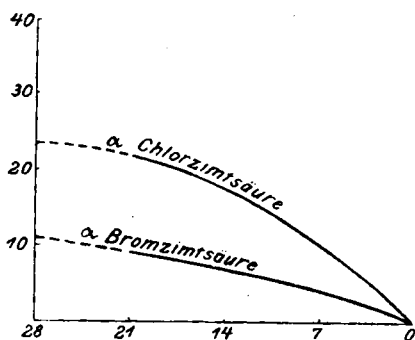
<sup>2)</sup> Roser und Haselhoff, A. 247, 140 [1888].

<sup>3)</sup> Nissen, B. 25, 2665 [1892].

<sup>4)</sup> Roser und Haselhoff, l. c.

Nur bei der Dijod-zimtsäure (Schmp. 171°) konnte durch Uviolbestrahlung eine Umlagerung nicht erzielt werden, da sich diese Säure rasch unter Jodabspaltung zersetzte; sie stellt wahrscheinlich die *trans*-Form dar.

In den nachstehenden graphischen Darstellungen ist die Belichtungsdauer der Schottischen Uviolampe in Tagen auf der Abszisse, die Menge der umgelagerten Säuren in Prozenten auf der Ordinate angegeben. Die gezeichneten Kurven zeigen den Verlauf der Umlagerung.



Alle Fälle zeigen<sup>1)</sup>, daß die Bildung der *allo*-Form in den ersten Tagen der Belichtung am größten ist und immer kleiner wird, je mehr sich die Umlagerung dem Gleichgewichtszustand nähert. Bei der Dibromzimtsäure ist sogar nach 14-tägiger Belichtung eine Abnahme der Umwandlung zu verzeichnen, die auf wachsende Zersetzung zurückzuführen ist. Die Unregelmäßigkeit bei der Dichlorzimtsäure wird durch Verwendung verschiedener Trennungsmethoden erklärt, die überhaupt einer absoluten Genauigkeit der Kurven im Wege stehen. Über das Verhältnis von Schmelzpunkt und Löslichkeit gibt folgende Tabelle hinreichende Auskunft:

Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt.

<sup>1)</sup> Näheres in der Dissertation von Paul Heymann, Rostock 1912.

	Schmp.	100 Tle. Benzol lösen
$\alpha$ -Chlorzimtsäure . . . . .	137°	bei 20° 2.6 Tle.
<i>allo</i> - $\alpha$ -Chlorzimtsäure . . . . .	111°	» 21° 11 »
$\alpha$ -Bromzimtsäure . . . . .	131°	bei 20° 5.17 Tle.
<i>allo</i> - $\alpha$ -Bromzimtsäure . . . . .	120°	» 18.5° 6.9 »
$\beta$ -Chlorzimtsäure . . . . .	142°	bei 17° 1.94 Tle.
<i>allo</i> - $\beta$ -Chlorzimtsäure . . . . .	132°	» 16° 3.17 »
$\beta$ -Bromzimtsäure . . . . .	135°	bei 13° 1.58 Tle.
<i>allo</i> - $\beta$ -Bromzimtsäure . . . . .	159—160°	» 14° 0.86 »
<i>cis</i> -Dichlorzimtsäure . . . . .	121°	bei 13° 6.1 Tle.
<i>trans</i> -Dichlorzimtsäure . . . . .	101°	» 14° 21.2 »
<i>cis</i> -Dibromzimtsäure . . . . .	100°	bei 14° 26.9 Tle.
<i>trans</i> -Dibromzimtsäure . . . . .	136°	» 14° 10.6 »

Die Tabelle zeigt, daß bei jedem Säurepaar die Säure die geringere Löslichkeit besitzt, welche den höheren Schmelzpunkt hat. In den meisten Fällen hat die *allo*-Form den niedrigeren Schmelzpunkt. Bei den  $\beta$ -Bromzimtsäuren sowie den Dibromzimtsäuren dürfte die höher schmelzende Form die labilere sein. Der Energieinhalt hat demnach für Schmelzpunkt und Löslichkeit keine ausschlaggebende Bedeutung.

Bei der Ordnung der Säuren nach ihrer Konfiguration und ihren charakteristischen Eigenschaften erhält man folgende Übersichten:

Säuren vom Typus  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{X}$   
 $\text{X}\cdot\text{C}\cdot\text{COOH}$

	Schmp.	Verhalten des Bariumsalzes	Verhalten des Kaliumsalzes	Verhalten gegen kalte konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\alpha$ -Chlorzimtsäure	137°	schwer löslich in Wasser	schwer löslich in kaltem abs. Alkohol	wird nicht angegriffen
$\alpha$ -Bromzimtsäure	131°	schwer löslich in Wasser	schwer löslich in kaltem abs. Alkohol	wird nicht angegriffen
$\beta$ -Chlorzimtsäure	142°	schwer löslich in Wasser	schwer löslich in kaltem abs. Alkohol	wird zersetzt
$\beta$ -Bromzimtsäure	135°	schwer löslich in Wasser- u. Natriumchloridlösung	schwer löslich in konz. Kaliumacetatlösung	wird zersetzt
<i>trans</i> -Dichlorzimtsäure	101°	schwer löslich in Chlorbariumlösung	schwer löslich in kaltem abs. Alkohol	wird nicht angegriffen
<i>trans</i> -Dibromzimtsäure	136°	merklich löslich in Chlorbariumlösung	merklich löslich in kaltem abs. Alkohol	wird nicht angegriffen

Säuren vom Typus  $\text{X.C}_6\text{H}_5$   
 $\text{X.C.COOH}$

	Schmp.	Verhalten des Kaliumsalzes	Verhalten des Bariumsalzes	Anilinsalz	Verhalten gegen konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$
<i>allo-α</i> -Chlorzimtsäure	111°	leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol	leicht löslich in Wasser und Chlorbariumlösung	gibt ein saures Anilinsalz	gibt beim Erwärmen Chlortruxon
<i>allo-α</i> -Bromzimtsäure	120°	leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol	leicht löslich in Wasser und Chlorbariumlösung	gibt ein saures Anilinsalz	gibt beim Erwärmen Bromtruxon
<i>allo-β</i> -Chlorzimtsäure	132°	leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol	leicht löslich in Wasser und Chlorbariumlösung	Anilinsalz nicht beständig	wird zersetzt
<i>allo-β</i> -Bromzimtsäure	160°	leicht löslich in kaltem absolut. Alkohol und konz. Kaliumacetatlösung	leicht löslich in Wasser und gesättigter Chlornatriumlösung	Anilinsalz nicht beständig	wird zersetzt
<i>cis</i> -Dichlorzimtsäure	121°	leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol	leicht löslich in Wasser und Chlorbariumlösung	gibt ein normales Anilinsalz	gibt Dichlorindon
<i>cis</i> -Dibromzimtsäure	100°	leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol	leicht löslich in Wasser und Chlorbariumlösung	gibt ein normales Anilinsalz	gibt Dibromindon

Es geht daraus hervor, daß das Verhalten der Salze in auffälliger Weise von der Konfiguration abhängig ist. Bei allen *trans*-Formen ist das Kaliumsalz in absolutem Alkohol schwer oder unlöslich, im Gegensatz zum Kaliumsalz der *cis*-Form. Auch die Bariumsalze sind ebenso unterschieden. Der Unterschied in der Löslichkeit der Salze, der sich am wenigsten bei denen der Dibromzimtsäuren bemerkbar macht, ist meistens mit einigen Variationen zur Trennung benutzt worden.

Experimentelles.

$\alpha$ -Chlorzimtsäure, Schmp. 137°,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C.H}$   
 $\text{Cl.C.COOH}$

Die Säure entsteht in einer Ausbeute von 60–70% nach der etwas modifizierten<sup>1)</sup> Methode von Sudborough und James (l. c.)

<sup>1)</sup> Vergl. Dissertation von P. Heymann.



beim Behandeln des Zimtsäure-dichlorids mit überschüssiger 20-prozentiger reiner Kalilauge. Das ausgeschiedene Kaliumsalz der stabilen Säure wird abgesogen, mit Kaliumchloridlösung gewaschen, mit Salzsäure zerlegt und die Säure aus Benzol umkrystallisiert. Versetzt man die Benzollösung der Säure mit Anilin, so scheidet sich sofort ein in feinen Nadeln krystallisierendes, normal zusammengesetztes Anilinsalz vom Schmp.  $137^{\circ}$  ab,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ .

0.2036 g Sbst.: 9.2 ccm N ( $13^{\circ}$ , 751 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{ClN}$ . Ber. N 5.08. Gef. N 5.32.

Hinsichtlich der Löslichkeit der Säure vergl. die Tabelle oben.

Je 10 g der Säure wurden in ca. 100 ccm Eisessig gelöst und in Uviolgläsern an der Quecksilberlampe belichtet. Aus je 10 g stabiler Säure wurden nach 7-tägiger Belichtung 8.1 g stabile und 1.0 g labile erhalten, also 11% Umlagerung, nach 14-tägiger Belichtung betrug die Umlagerung 18%, nach 21-tägiger Belichtung 22%.

Die Trennung der Säuren wurde nach dem Verfahren von Sudborough und James<sup>1)</sup> über die Ammonium- und Bariumsalze durchgeführt, indem zunächst die Hauptmenge der stabilen Säure durch überschüssiges Ammoniak als Ammoniumsalz, der Rest aus der eingeeengten Mutterlauge mittels kalt gesättigter Chlorbariumlösung ausgefällt werde. Aus der abgesogenen Lösung fällt dann beim Ansäuern die *allo*-Säure in flimmernden Blättchen, ein kleiner Teil wird noch durch Äther entzogen. Die *allo*-Säure wird aus heißem Ligroin umkrystallisiert.

*allo*- $\alpha$ -Chlor-zimtsäure, Schmp.  $111^{\circ}$ , 
$$\begin{array}{c} \text{H}\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{Cl}\cdot\text{C}\cdot\text{COOH} \end{array}$$

Die Säure wird nach dem oben geschilderten Verfahren der englischen Forscher als leicht lösliches Kaliumsalz erhalten. Zur Reinigung unterwirft man sie noch der Trennung über die Bariumsalze.

Über die Gewinnung eines an der *allo*-Säure besonders reichen Gemisches vergl. die Angaben von Sudborough und James.

Rein erhält man die *allo*- $\alpha$ -Chlorzimtsäure durch Umkrystallisieren aus Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff. Löst man sie in Benzol (Löslichkeit siehe Tabelle) und versetzt mit Anilin, so fällt ein Anilinsalz erst auf Zusatz von Ligroin aus, das aus Ligroin umkrystallisiert wird und federartige Nadeln vom Schmp.  $96^{\circ}$  bildet. Es ist wie das Salz der *allo*-Zimtsäure zusammengesetzt, also  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{COOH})_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ .

0.2662 g Sbst.: 7.4 ccm N ( $11^{\circ}$ , 761 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NCl}_2$ . Ber. N 3.06. Gef. N 3.34.

<sup>1)</sup> Soc. 89, 107 [1906].

Amide der  $\alpha$ -Chlor-zimtsäuren, Schmp. 121° und 134°.

Die Amide der beiden Säuren haben wir nach der Methode von Stoermer und Bräutigam<sup>1)</sup> gewonnen, also durch Behandeln der Säuren in absolutem Äther mit Phosphorpentachlorid und Eintragen der Lösung in konzentriertes Ammoniak. Die von uns gefundenen Eigenschaften stimmen mit denen der englischen Forscher überein.

Belichtet man 5 g des Amids der stabilen Säure (Schmp. 121°) in 5-prozentiger methylalkoholischer Lösung 10 Tage an der Uviol-lampe, so wird es zu 10% in das Amid der *allo*-Säure umgelagert und ebenso gelingt dies mit dem Amid vom Schmp. 134°. Die Trennung läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol erreichen.

$\alpha$ -Brom-zimtsäure, Schmp. 131°,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}.\text{H}$   
 $\text{Br}.\ddot{\text{C}}.\text{COOH}$

Die  $\alpha$ -Bromzimtsäure gewannen wir nach der Methode von Michael<sup>2)</sup> wie nach der von Sudborough und Thompson<sup>3)</sup>; die erstere ist bequemer und schneller, die letztere gibt bessere Ausbeuten. Die Trennung der Stereoisomeren wird über die Bariumsalze leicht bewirkt<sup>4)</sup>. Die Ausbeute an beiden Säuren beträgt 70–90%, doch überwiegt darin die labile Säure stark. Um sie in die stabile umzulagern, wird sie im Ölbad vier Stunden auf 160° erhitzt (Sudborough und Thompson) oder bequemer, wie wir fanden, wenn man eine Lösung in Chloroform nach Zusatz von etwas Brom dem Sonnenlicht aussetzt. Aus Benzol oder heißem Wasser krystallisiert die Säure in langen Nadeln. Löslichkeit vergl. Tabelle.

Versetzt man die Lösung in Benzol mit Anilin, so fällt ein normales Anilinsalz aus, das aus Benzol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 132° krystallisiert.

0.2950 g Sbst.: 11.8 ccm N (14°, 748 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$ . Ber. N 4.38. Gef. N 4.68.

Belichtet man 10 g Säure in 100 ccm Eisessig an der Uviol-lampe, so werden nach 14 Tagen 6%, nach 21 Tagen ca. 10% umgelagert. Zur Isolierung wird der Eisessig verjagt und die Säuren über die Bariumsalze getrennt. Die Umlagerung erfolgt also zu einem noch geringeren Betrage wie bei der  $\alpha$ -Chlorzimtsäure.

*allo*- $\alpha$ -Brom-zimtsäure, Schmp. 120°,  $\text{H}.\text{C}.\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{Br}.\ddot{\text{C}}.\text{COOH}$

Die nach den obigen Methoden gewonnene Säure wird völlig rein durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin erhalten

<sup>1)</sup> B. 44, 647 [1911].    <sup>2)</sup> B. 34, 3648 [1901].    <sup>3)</sup> Soc. 83, 673 [1903].

<sup>4)</sup> Vergl. Dissertation von P. Heymann.

und bildet dann weiße Blättchen vom Schmp. 120°. Löst man die Säure in wenig Benzol und fügt die berechnete Menge Anilin ( $\frac{1}{2}$  Mol.) hinzu, so fällt dann auf Zusatz von Ligroin oder nach längerem Stehen das saure Anilinsalz,  $(C_6H_7O_2Br)_2, C_6H_5.NH_2$ , aus. Aus Ligroin krystallisiert es in Schüppchen vom Schmp. 102°.

0.1653 g Sbst.: 4.05 ccm N (13.5°, 743 mm).

$C_{24}H_{21}O_4NBr_2$ . Ber. N 2.56. Gef. N 2.85.

Beim Bestrahlen einer zehnpromzentigen Lösung in Methylalkohol durch Uviollicht ging sie zu 71% in die stabile Form über.

Amid der  $\alpha$ -Brom-zimtsäure, Schmp. 117°.

Die Darstellung dieses sowie des *allo*-Amids erfolgte in der bei der  $\alpha$ -Chlorzimtsäure angegebenen Weise. Es krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen. 10 g des Amids wurden in 10-prozentiger methylalkoholischer Lösung 240 Stunden mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde aus sehr viel heißem Wasser umkrystallisiert und dadurch das reine Amid vom Schmp. 117° zurückgewonnen. Aus der Mutterlauge fielen nach starkem Eindampfen feine Nadeln aus, die aus Benzol umkrystallisiert bei 129° schmolzen und mit dem *allo*-Amid identisch waren. Die Umlagerung erreichte ca. 24%. Es ist bemerkenswert, daß die Schmelzpunkte der beiden Amide in umgekehrter Richtung liegen, wie die der freien Säuren, die Löslichkeit dagegen mit diesen in der Richtung übereinstimmt.

Amid der *allo*- $\alpha$ -Brom-zimtsäure, Schmp. 129°.

Das reine Amid krystallisiert aus Benzol oder heißem Wasser in feinen Nadeln.

0.1826 g Sbst.: 9.9 ccm N (13°, 745 mm).

$C_9H_8ONBr$ . Ber. N 6.2. Gef. N 6.34.

7.5 g dieses Amids wurden in 100 ccm Methylalkohol 240 Stunden an der Uviolampe belichtet. Der nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibende Rückstand ergab beim Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser das Amid der stabilen Form in glänzenden Blättchen. Aus der Mutterlauge wurde das *allo*-Amid vom Schmp. 129° zurückgewonnen; die Umlagerung betrug etwa 50%.

(*trans*)- $\beta$ -Chlor-zimtsäure, Schmp. 142°,  $C_6H_5.C.Cl$   
H.C.CO<sub>2</sub>H

Die Darstellung dieser Säure erfolgte nach Michael und Pendleton<sup>1)</sup> durch Behandeln von Phenylpropionsäure mit Eisessig-Chlor-

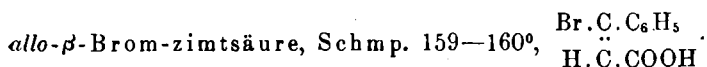
<sup>1)</sup> J. pr. [2] 40 68 [1889].



$\beta$ -Brom-zimtsäure, die in einer Ausbeute von 15% sich bildet, während das Salz der *allo*-Säure in Lösung bleibt. Das ausgeschiedene Salz wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und aus Benzol umkrystallisiert.

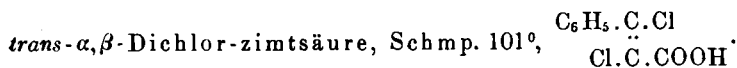
Die Säure krystallisiert aus Benzol in würfelförmigen Krystallen, aus Wasser entweder in langen Nadeln oder in glänzenden Blättchen von rhombischem Habitus. Zur Gewinnung größerer Mengen der Säure lagert man *allo*- $\beta$ -Bromzimtsäure, die bei obigem Verfahren in einer Ausbeute von ca. 65% entsteht, in Chloroform gelöst mit etwas Brom versetzt im Sonnenlicht um. Die Umlagerung erfolgt jedoch nicht vollständig, denn wir konnten nach demselben Verfahren auch die stabile Säure bei energischer Sonnenbestrahlung in den Sommermonaten nach etwa 6 Stunden bis zu 40% in die *allo*-Säure umlagern.

Die Umlagerung der Säure an der Uviollampe wurde in Eisessig vorgenommen, wobei nach 14-tägiger Belichtung der Betrag der Umlagerung 26%, nach 21 Tagen 38% und nach 35 Tagen 40% erreichte. Nach Verjagen des Eisessigs wurde die Trennung dann in der obigen Weise vorgenommen. Die Umlagerung erfolgt auch in Äthylacetat in ganz ähnlicher Weise.



Diese Säure bleibt bei der obigen Trennungsmethode in Form ihres Kaliumsalzes in Lösung. Die durch konzentrierte Salzsäure angeschiedene Säure kann aus Benzol oder besser aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert werden. In methylalkoholischer Lösung der Uviollampe ausgesetzt, wurde sie größtenteils verestert, was auf eine Abspaltung von Bromwasserstoff hindeutet. Die Belichtung des Kaliumsalzes in wäßriger Lösung mißlang, da die Lösung sich unter Trübung zersetzte. In Äthylacetat erfolgte die Umlagerung zur stabilen Form in dem hohen Betrage von 75% bei geringer Zersetzung. In Chloroform gelöst, geht sie durch Brom im Sonnenlicht, wie oben erwähnt, teilweise in die stabile Form über.

Versetzt man die Lösung in Benzol mit Anilin und dann mit Ligroin, so krystallisiert beim Erkalten eine anilinhaltige Substanz aus, die aber beim Umkrystallisieren ihr Anilin wieder vollkommen verlor und danach den Schmelzpunkt der reinen Säure zeigte; also völlige Analogie mit der *allo*- $\beta$ -Chlorzimtsäure.



Diese bisher unbekannte Säure haben wir durch Uviolbelichtung aus der bisher allein bekannten *cis*-Säure vom Schmp.  $121^{\circ}$  erhalten,

(s. u.), sodann aber auch ihre Gewinnung aus dem  $\alpha$ -Chlor-zimtsäure-dichlorid kennen gelernt. Diese letztere Substanz ist von Charon und Dugoujon<sup>1)</sup> durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds erhalten worden, entsteht aber bequemer durch Addition von Chlor an  $\alpha$ -Chlor- oder besser an *allo*- $\alpha$ -Chlor-zimtsäure.

Zur Darstellung löst man *allo*- $\alpha$ -Chlorzimtsäure in Schwefelkohlenstoff, fügt etwas Jod hinzu und leitet im Sonnenlicht trocknes Chlorgas bis zur Sättigung ein. Im zerstreuten Tageslicht konnte die Addition nicht bewirkt werden. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende krystallinische Masse enthält eine scharf riechende, zu Tränen reizende Verunreinigung, die sich bei längerem Stehen an der Luft verliert. Die Säure liefert in Benzol ein Anilinsalz vom Schmp. 170°,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ .

0.2106 g Sbst.: 7.3 ccm N, (21°, 758 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}_3$ . Ber. N 4.05. Gef. N 4.03.

Zur Abspaltung von Salzsäure aus dem Dichlorid erhitzt man dies mit 4 Mol. Kalihydrat in 20-prozentiger Lösung vorsichtig auf einem Asbestteller, bis nach etwa einer Stunde die zuerst sich trübende Lösung wieder klar geworden und die Reaktion beendet ist. Läßt man über Nacht an kühlem Orte stehen, so krystallisiert der größte Teil des Kaliumsalzes der neuen *trans*-Säure aus, während das Salz der *cis*-Säure gelöst bleibt.

Vollkommener gelingt die Trennung, wenn man das Gemisch der beiden freien Säuren mit Kaliumcarbonat neutralisiert, die Lösung zur Trockne dampft und den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol auszieht, worin das Kaliumsalz der neuen Säure so gut wie unlöslich ist, das Salz der *cis*-Säure aber sich auflöst. Scheidet man mit Salzsäure die *trans*-Säure ab, so erstarrt sie bald beim Reiben mit dem Glasstabe. Die Säure wird aus Ligroin umkrystallisiert und stellt dann derbe, rhombische Tafeln dar, die oft an einander gereiht das Aussehen von langen derben Prismen darbieten. Beide Säuren entstehen in einer Ausbeute von 50–60%, wovon etwa die Hälfte auf jede Säure entfällt.

Die *trans*-Säure löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer in Ligroin. Die Löslichkeit in Benzol ist auffallend groß, 21.2%. Im Vakuum ist sie ohne Umlagerung destillierbar und wird von konzentrierter Schwefelsäure, im Gegensatz zur *cis*-Säure, in der Kälte nicht angegriffen. In Chloroform geht sie im Sonnenlicht bei Gegenwart von etwas Brom in die *cis*-Säure über.

<sup>1)</sup> C. r. 136, 1022 [1903]; C. 1903, I, 1345.

0.2276 g Sbst.: 0.3030 g AgCl.

$C_9H_7O_2Cl_2$ . Ber. Cl 32.7. Gef. 32.88.

Das Molekulargewicht, durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig bestimmt, wurde zu 223 gefunden, während sich 217 berechnet.

Das Bariumsalz, aus dem Ammoniumsalz durch überschüssiges Chlorbarium gefällt, bildet dichte weiße, verfilzte wollige Nadeln. Aus Benzol scheidet Anilin ein Anilinsalz aus, das aus Benzol und Ligroin in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmp.  $121^\circ$  krystallisiert, die der Formel  $C_6H_5 \cdot CCl : CCl \cdot COOH$ ,  $C_6H_5 \cdot NH_2$  entsprechen.

0.1644 g Sbst.: 6.4 ccm N ( $14^\circ$ , 761 mm).

$C_{15}H_{13}O_2NCl_2$ . Ber. N 4.52. Gef. N 4.63.

*cis*- $\alpha, \beta$ -Dichlor-zimtsäure, Schmp.  $121^\circ$ ,  $\begin{matrix} Cl \cdot C \cdot C_6H_5 \\ Cl \cdot C \cdot COOH \end{matrix}$ .

Diese schon lange bekannte Säure entsteht ausschließlich beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in eine Chloroformlösung der Phenylpropioisäure, nach der Methode von Nissen<sup>1)</sup>.

Zur Reinigung schüttelt man besser die Lösung mit schwelliger Säure und danach mit Sodalösung aus, woraus Salzsäure die Säure sofort fast rein ausfällt.

Aus heißem Ligroin krystallisiert sie in flachen Nadeln, während Nissen sie in Blättchen erhalten hat. Aus Benzol fällt Anilin ein Anilinsalz aus, das daraus in Form feiner Nadeln vom Schmp.  $129^\circ$  krystallisiert und der Formel des Salzes der *trans*-Säure entspricht.

0.2954 g Sbst.: 12.3 ccm N ( $25.5^\circ$ , 754 mm).

$C_{15}H_{13}O_2NCl_2$ . Ber. N 4.52. Gef. N 4.72.

Die beim Behandeln der Säure mit kalter konzentrierter Schwefelsäure stattfindende glatte Bildung von Dichlor-indon beweist ihre Konfiguration<sup>2)</sup>.

Die Säure wurde in Eisessig den Strahlen der Uviolampe ausgesetzt. Nach 7 Tagen ergab sich eine Umlagerung in die oben beschriebene neue Säure zu 14 %, nach 14 Tagen zu 39 %, nach 21 Tagen zu 45 %. Hierzu ist zu bemerken, daß nach 7 bzw. 14 Tagen eine wesentlich verbesserte Trennungsmethode des Säuregemisches angewendet wurde.

Diese besteht in der oben bei der *trans*-Säure angegebenen verschiedenen Löslichkeit der Kaliumsalze in kaltem, absolutem Alkohol. Bei der Trennung über die Bariumsalze werden die Resultate durch relativ großen Substanzverlust ungünstig beeinflusst, so daß der Umlagerungsbetrag von 14 % zu niedrig erscheint.

<sup>1)</sup> B. 25, 2665 [1892].

<sup>2)</sup> Roser und Haselhoff, A. 247, 146 [1888].

Die Löslichkeit der Säure in Benzol ist sehr viel geringer als die der *trans*-Säure, 6.1 %.

*trans*- $\alpha,\beta$ -Dibrom-zimtsäure, Schmp. 136°,  $\text{Br.C.C}_6\text{H}_5$   
 $\text{COOH.C.Br}$

Diese Säure wird nach Roser und Haselhoff<sup>1)</sup> aus Phenylpropionsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff unter Vermeidung von Sonnenlicht dargestellt.

Die Trennung der entstandenen beiden Stereoisomeren war schwierig, sie gelingt leicht, wie wir fanden, ohne die andere Form zu vernichten, folgendermaßen. Man nimmt den nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs verbleibenden Rückstand mit soviel Sodalösung auf, daß die Lösung etwa 10-prozentig wird und versetzt mit 10 % festem Kochsalz. Hierdurch wird das Natriumsalz der *trans*-Säure gefällt, während das Salz der *cis*-Form in Lösung bleibt.

Die aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzte Säure krystallisiert aus Ligroin in Schüppchen, aus heißem Wasser in langen farblosen Nadeln. Der von Roser und Haselhoff angegebene Schmp. 139° konnte nicht erreicht werden, wir fanden immer nur 135—136°.

In Chloroform gelöst und mit etwas Brom versetzt, geht sie bei energischer Sonnenbestrahlung teilweise in die stereoisomere, gelbe *cis*-Form vom Schmp. 100° über. Aus einer Benzollösung fällt Anilin, eventuell nach Zusatz von Ligroin ein Anilinsalz aus, welches aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 128° krystallisiert:  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C.Br:C.Br.COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$ .

0.3406 g Sbst.: 10.5 ccm N (14.5°, 747 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBr}_2$ . Ber. N 3.54. Gef. N 3.63.

In Benzol löst sich die Säure zu 10.06 %.

*cis*- $\alpha,\beta$ -Dibrom-zimtsäure, Schmp. 100°,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C.Br}$   
 $\text{COOH.C.Br}$

Diese Säure bildet sich nach dem bei der *trans*-Form geschilderten Verfahren (in etwa  $\frac{2}{3}$  der Ausbeute) und bleibt als leicht lösliches Natriumsalz in Lösung. Beim Ansäuern fällt die freie Säure zunächst ölig aus, wird aber beim Reiben bald fest und wird, da sie noch etwas von der *trans*-Form enthält, zur Reinigung zunächst aus Tetrachlorkohlenstoff und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Nimmt man die Addition von Brom mit einem Überschuß davon im direkten

<sup>1)</sup> A. 247, 139 [1888].



Sonnenlicht vor, so wird die Ausbeute an *cis*-Säure noch sehr viel besser in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß nach Roser und Haselhoff die *trans*-Säure durch Brom in die *cis*-Form umgelagert wird. Andererseits konnten wir feststellen, daß sie in Chloroform gelöst, mit etwas Brom versetzt, nach mehrstündiger Sonnenbestrahlung im Sommer zu etwa 15 % in die *trans*-Form übergeht.

Aus einer Benzollösung fällt Anilin ein normales Anilinsalz, das aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 126° krystallisiert.

0.2638 g Subst.: 8.4 ccm N (13°, 743 mm).

$C_{15}H_{13}O_2NBr_2$ . Ber. N 3.54. Gef. N 3.72.

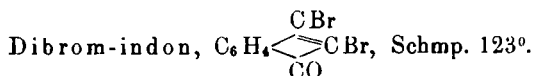
Außer dem Anilinsalz konnten auch Alkali- und Bariumsalze beider Säuren unschwer dargestellt werden, entgegen den Angaben von Roser und Haselhoff.

Die Löslichkeit in Benzol beträgt 26.9 %.

Zur Umlagerung an der Uviollampe wurde Eisessig als Lösungsmittel gewählt. Aus 5 g der Säure wurden nach 14 Tagen 2 g der bei 136° schmelzenden Säure erhalten, die Umlagerung betrug also 40 %; nach 21 Tagen war sie sogar etwas geringer, da ziemlich starke Zersetzung eingetreten war.

Zur genaueren Bestimmung der erhaltenen *trans*-Säure wurde die unverändert gebliebene *cis*-Form nach dem Verdampfen des Eisessigs durch Anreiben mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure in Dibrom-indon übergeführt. Am nächsten Tag gießt man in kaltes Wasser, saugt den Niederschlag ab und schüttelt die Lösung mit Äther aus. Ätherrückstand und Niederschlag werden dann so lange mit Wasserdämpfen destilliert, bis kein Dibromindon mehr übergeht. Im Destillationskolben scheidet sich dann bald nach dem Erkalten die reine *trans*-Säure aus, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Der Rest wird durch Äther der wäßrigen Lösung entzogen.

Da die *cis*-Säure gelbe Prismen bildet, während die *trans*-Form farblos ist, ist hier der seltene Fall festzustellen, daß die Konfiguration Färbung hervorruft. Ähnliche Fälle haben Paal<sup>1)</sup> und Stobbe<sup>2)</sup> u. a. beobachtet.



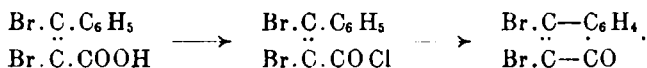
Bisher sind die halogenierten Indone durch Behandlung der *cis*-Säuren mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten worden. Lanser<sup>3)</sup> verwandte Phosphorpentoxyd, mit dem er die Säuren im Vakuum destil-

<sup>1)</sup> B. 33, 3795 [1900]; 35, 168 [1902].

<sup>2)</sup> B. 34, 3897 [1901].

<sup>3)</sup> B. 32, 2477 [1899].

lierte (65 % Ausbeute). Wir benutzten mit noch besserem Erfolge das Säurechlorid, das durch Vermittlung von Aluminiumchlorid zum intramolekularen Ringschluß veranlaßt wurde.



Die Ausbeute war hierbei quantitativ. Im einzelnen gestaltete sich das Verfahren folgendermaßen:

*cis*-Dibromzimtsäure wurde in absolutem Äther gelöst und mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Die bis zur völligen Lösung am Rückflußkühler erwärmte Flüssigkeit wurde in eiskaltes Wasser gegossen und mehrmals damit ausgeschüttelt. Sodann wurde der Äther wieder abgehoben, mit Chlorcalcium sorgfältig entwässert und durch Verdunsten des Lösungsmittels das Säurechlorid isoliert. Dies wurde nun in Schwefelkohlenstoff mit etwa 5 % Aluminiumchlorid eine Stunde am Rückflußkühler erwärmt und nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs der hinterbleibende Rückstand mit kaltem Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Dibromindon wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte die dafür angegebenen Eigenschaften, schöne orangegelbe Nadeln vom Schmp. 123°. Vielleicht ist die Synthese allgemeinerer Anwendung fähig.

(*trans*-?)  $\alpha,\beta$ -Dijodzimtsäure, Schmp. 171°.

Diese nach Liebermann und Sachse<sup>1)</sup> dargestellte Säure konnte im ultravioletten Licht nicht umgelagert werden, da sie in kurzer Zeit unter Abscheidung von Jod zersetzt wurde. Diese Zersetzung fand sowohl in Eisessig wie in Benzol, Aceton und Methylalkohol statt.

Die Säure stellt wahrscheinlich die *trans*-Form dar, da sie mit konzentrierter Schwefelsäure kein Indon lieferte.

Rostock, im Februar 1913.

#### 154. J. v. Braun, A. Grabowski und G. Kirschbaum: Synthesen in der fettaromatischen Reihe. IX.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 31. März 1913.)

In zwei früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> haben wir die Synthese der in geruchschemischer Hinsicht interessanten fettaromatischen primären Alkohole  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.}(\text{CH}_2)_x\text{.OH}$  und der entsprechenden Aldehyde bis zu den Gliedern der Phenylheptan-Reihe berauf beschrieben und als nächste auf diesem Gebiete zu lösende Aufgabe die systematische Untersuchung

<sup>1)</sup> B. 24, 4113 [1891].

<sup>2)</sup> B. 44, 2868 [1911]; 45, 384 [1912].