Zur Alloisomerie in der Zimmtsäurereihe;

von

Arthur Michael und Hunter Pendleton.

Dritte Mittheilung.¹⁾

Wenn man gerade ein Beispiel dafür geben wollte, welche „unwahrscheinliche Annahme von Umlagerungen und Constitutionsformeln“²⁾ man vor der Annahme der Alloisomerie gemacht hat, so ist kaum ein treffenderer Fall vorhanden, als der durch die Chlorzimmtsäuren gegebene.

Die Untersuchungen dieser Säuren wurden zuerst von Tutz³⁾ begonnen, welcher durch Zersetzung von $\alpha\beta$ -Phenyl-dichlorpropionsäure mit weingeistigem Kali zwei isomere Chlorzimmtsäuren gewonnen hat. In Analogie mit der entsprechenden Bromzimmtsäure wurde die niedriger, bei 114° schmelzende Säure als ein β -Chlorderivat, und die bei 142° schmelzende Säure als die α -Chlorzimmtsäure aufgefasst. Kurz darauf hat Plöchl⁴⁾, in demselben Laboratorium, wenigstens für die bei 142° schmelzende Säure einen sicheren Anhaltepunkt zur Beurtheilung der Constitution der Säure zu gewinnen versucht, indem er aus monochloressigsaurem Natrium und Benzaldehyd eine ebenfalls bei 142° schmelzende Chlorzimmtsäure erhalten hat, die mit der Tutz'schen α -Säure identisch sein sollte. E. Erlenmeyer⁵⁾ giebt kurz an, dass auf Grund seiner Untersuchung überhaupt die höher schmelzenden Halogenzimmtsäuren das Halogen in der α -Stellung enthalten, während es in den niedriger schmelzenden in der β -Stellung steht.

Der nächste Beitrag wurde von C. Forrer geliefert, welcher durch Dehydration der Phenylchlormilchsäure, die nach Erlenmeyer die Constitution

¹⁾ Ber. 1886, S. 1378; 1887, S. 550.

²⁾ A. Michael, Ber. 1886, S. 1386.

³⁾ Das. 1882, S. 788. ⁴⁾ Das. 1882, S. 1945. ⁵⁾ Das. 1882, S. 2160.

besitzt, eine bei 138° — 139° schmelzende Chlorzimmersäure erhalten hat. Obwohl Forrer den Schmelzpunkt seiner Säure nicht erhöhen konnte, hat er angenommen, dass sie mit der bei 142° schmelzenden Säure identisch sein solle. Dieselbe Chlorzimmersäure erhielt auch Perkin jun. durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylessigäther. Allerdings hätte sich bei dieser Reaction eine β -Chlorzimmersäure bilden sollen, und die befremdliche Bildung einer α -Chlorzimmersäure ist Perkin nicht entgangen, aber zur Erklärung hat man einen Platzwechsel des Halogens angenommen, eine Erklärungsweise, die jetzt wie früher meistens nur auf eine unvollständige Kenntniss der betreffenden Reaction hinweist.

Da Tutz nur anführt, dass seine Chlorzimmersäure „bei geeigneter Behandlung der Phenylchlorpropionsäure mit weingeistigem Kali“ erhalten wird, so theilen wir die von uns angewandte Darstellungsweise kurz mit. Zu einer alkoholischen Lösung von reiner $\alpha\beta$ -Phenylchlorpropionsäure wird die berechnete Menge von weingeistigem Kalihydrat langsam hinzugefügt, während das mit Eiswasser stets kühl gehaltene Gefäss fortwährend geschüttelt wird. Die halb feste Masse wurde nun einige Stunden sich selbst überlassen, und dann so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die beim Erwärmen klar gewordene Flüssigkeit neutral reagirte. Zur Trennung der entstandenen chlorzimmersauren Salze wurde die verschiedene Löslichkeit derselben in Alkohol benutzt. Aus dem schwer löslichen Salze erhält man eine Säure, die bei 136° — 137° schmilzt. Das leichter lösliche, in weit kleinerer Menge entstehende Salz giebt beim Ansäuern der wässrigen Lösung eine milchartig getrübbte Lösung, woraus die Säure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Nach einmaliger Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff erhält man die reine, nunmehr aus Wasser umkrystallisirbare Säure, die bei 110° — 111° schmilzt. Die Schmelzpunkte dieser Säuren konnten nicht durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln erhöht werden.

Zur Darstellung der Plöchl'schen Säure haben wir nach vielen Versuchen die folgenden Verhältnisse am befriedigendsten gefunden, obgleich auch nach diesem Verfahren die Ausbeute keine sehr grosse ist. Es wird ein Gemisch von Natrium-

chloracetat (1 Mol.), Benzaldehyd (1 Mol.) und Acetanhydrid (3 Mol.) in einem zugeschmolzenen Rohr etwa 20 Stunden lang der Temperatur einer siedenden, gesättigten Kochsalzlösung ausgesetzt. Das Produkt wurde zunächst mit Dampf behandelt, um den unangegriffenen Aldehyd zu beseitigen, und nun die zurückbleibende Säure in das Kaliumsalz übergeführt. Dieses sorgfältig getrocknete Salz wurde mit heissem, absolutem Alkohol ausgezogen. Das gereinigte Salz lieferte eine Chlorzimmtsäure, die aus Wasser umkrystallisirt bei 136° — 137° schmolz. Dieser Schmelzpunkt konnte nicht durch Umkrystallisiren der Säure aus andern Lösungsmitteln erhöht werden, ebenso wenig beobachteten wir einen andern Schmelzpunkt, als wir den Aether der Säure darstellten, denselben fractionirten und nunmehr durch Verseifen und Ansäuern die Säure wiedergewannen. Man sieht daraus, dass unsere Resultate von denen von Tutz und Plöchl in Betreff der Schmelzpunkte der Chlorzimmtsäuren abweichen. Worin diese Unterschiede liegen, können wir nicht erklären, bemerken nur, dass die von uns untersuchten Säuren auf das Sorgfältigste gereinigt worden sind, und dass die Analysen derselben mit den theoretischen Werthen für Chlorzimmtsäuren sehr gut übereinstimmen.

Wir haben ebenfalls die Chlorzimmtsäure, die Perkin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylessigäther erhalten hat, dargestellt und fanden den Schmelzpunkt derselben bei 141° — 142° , wie der Entdecker derselben angegeben hat.

Zur Ermittlung der Stellung des Chlors in der Chlorzimmtsäure war es nun von grosser Wichtigkeit, die Einwirkung von Salzsäure auf Phenylpropionsäure zu untersuchen, da, wenn diese Addition analog der Addition von Bromwasserstoffsäure vor sich geht, dabei zwei alloisomerische β -Chlorzimmtsäuren sich bilden müssen.

Es wurde Phenylpropionsäure in concentrirter Essigsäure aufgelöst, trockne Salzsäure unter guter Abkühlung bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet, und nun das zugeschmolzene Gefäss sich selbst überlassen. Nach dreitägigem Stehen wurde die Lösung unter Abkühlung abermals mit Salzsäure gesättigt und nach einer Woche in kaltes Wasser gegossen. Man erhält auf diese Weise ein Gemisch von zwei Chlorzimmtsäuren,

Schmelzp. 142°	Schmelzp. 137°	Schmelzp. 132,5°	Schmelzp. 110°
KrySTALLISIRT aus verdünntem Alkohol in langen, dicken Nadeln, aus Wasser in sehr feinen Nadeln.	Aus Wasser in langen, feinen Nadeln.	Aus Wasser in dünnen, farblosen, glänzenden Blättchen.	Aus heissem Wasser in schön glänzenden, länglichen Blättchen, aus Schwefelkohlenstoff in dicken, zugespitzten, prismatischen Nadeln.
Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in Ligroin.	Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.	Leicht löslich in denselben Lösungsmitteln.	
Löslichkeitsverhältnisse in Wasser: Ein Theil Säure löst sich bei 16° in 5396 Thln. Wasser. Ein Theil Säure löst sich bei 17° in 5120 Thln. Wasser.	Löslichkeitsverhältnisse in Wasser: Ein Theil Säure löst sich bei 16° in 4230 Thln. Wasser. Ein Theil Säure löst sich bei 17° in 4096 Thln. Wasser.	Löslichkeitsverhältnisse in Wasser: Ein Theil Säure löst sich bei 16° in 2789 Thln. Wasser. Ein Theil Säure löst sich bei 17° in 2770 Thln. Wasser.	Löslichkeitsverhältnisse in Wasser: Ein Theil Säure löst sich bei 17° in 312 Thln. Wasser.
Kaliumsalz: Sehr feine, prismatische Nadeln aus concentrirter wässriger Lösung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Ohne Krystallwasser.	Kaliumsalz: Aus heisser, wässriger Lösung in concentrirt gruppirten Blättchen, die glanzlos sind. Schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol. Ohne Krystallwasser.	Kaliumsalz: Scheidet sich aus der kalten syrupartigen, wässrigen Lösung als sehr feine Nadeln. Aeusserst löslich in kaltem Wasser, sehr löslich in kaltem Alkohol.	
Baryumsalz: Schön glänzende, dünne Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Ein Molekül Krystallwasser.	Baryumsalz: Ähnliche Eigenschaften. Ein Molekül Krystallwasser.	Baryumsalz: Strahlig krystallinische Masse, die unter dem Mikroskop als lange, feine Nadeln erscheint. Sehr leicht löslich in Wasser. Annähernd 1 1/2 Mol. Krystallw.	

die, nach Ueberführung in ihre Kaliumsalze, durch kalten absoluten Alkohol von einander getrennt werden können. Aus dem schwer löslichen Salz gewinnt man eine bei 141° — 142° schmelzende Chlorzimmtsäure, die mit der Perkin'schen Säure identisch ist. Das leichter lösliche Kaliumsalz liefert eine neue, bei $132,5^{\circ}$ schmelzende Chlorzimmtsäure.

Wir geben nebenstehend (S. 66) zur Uebersicht eine tabellarische Zusammenstellung der vier jetzt bekannten Monochlorzimmtsäuren.

Nach den soeben beschriebenen Versuchen gestalten sich die Isomerieverhältnisse der Chlorzimmtsäuren ganz analog denen der entsprechenden Bromzimmtsäuren, und zwar lassen sich ohne Annahme eines Platzwechsels des Halogens die bekannten Thatsachen leicht verstehen.

Durch Addition von Salzsäure zu Phenylpropioisäure entstehen, gerade wie bei dem entsprechendem Versuch mit Bromwasserstoff, gleichzeitig zwei alloisomerische β -Chlorzimmtsäuren:

Die eine dieser β -Chlorzimmtsäuren, bei 142° schmelzend, entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylessigäther:

und ist nicht identisch mit der Plöchl'schen bei 137° schmelzende Säure. In Betreff der Namen dieser β -Chlorzimmtsäuren lässt sich vor der Ausführung von Reduktionsversuchen nichts bestimmtes aussagen, da eine strenge Analogie mit der Krotonsäurereihe in Betreff der Bildung von zwei alloisomerischen Säuren durch Addition von Halogenwasserstoff nicht vorhanden ist. Die Bildung von zwei Brom- und Chlorzimmtsäuren, im Gegensatz zu der Bildung von nur einer Brom- und Chlorkrotonsäure aus Tetrolsäure, steht höchst wahrscheinlich mit dem Vorhandensein des negativen Phenyls gegenüber dem positiven Methyl in Beziehung. Wir schlagen zur vorläufigen Bezeichnung der Säuren vor, dass die bei $132,5^{\circ}$ schmelzende Säure die β -Chlorzimmtsäure, während die bei

142° schmelzende Säure die Allo- β -Chlorzimmtsäure genannt wird.¹⁾

Was die Constitution der aus $\alpha\beta$ -Dichlorphenylpropionsäure entstehenden, bei 137° und 111° schmelzenden Chlorzimmtsäuren betrifft, so ist die α -Stellung des Halogens in der bei 137° schmelzenden Säure durch die Plöchl'sche Synthese direct bewiesen worden. Diese Säure entspricht wahrscheinlich der bei 131° schmelzenden α -Bromzimmtsäure und wird daher vorläufig als α -Chlorzimmtsäure bezeichnet; dagegen wird die bei 111° schmelzende Säure, welche wahrscheinlich durch Erhitzen in die bei 137° schmelzende α -Chlorzimmtsäure sich überführen lässt, als die Allo- α -Chlorzimmtsäure aufzufassen sein.²⁾

Wir möchten uns die weitere Untersuchung der Chlorzimmtsäuren, namentlich des Verhaltens derselben in der Hitze und die Reductionsversuche mit denselben auf einige Zeit vorbehalten.

Tufts College, Mass. U. S. A.

¹⁾ Zur Bezeichnung alloisomerischer Säuren habe ich früher (Ber. 1886, 1384) vorgeschlagen, dass man den in der Hitze beständigsten Alloisomeren den gewöhnlichen Namen giebt; während man die andere Säure dadurch bezeichnet, dass Allo- dem Namen der weniger beständigen Verbindung vorgesetzt wird. Der Vortheil dieser Bezeichnungsweise liegt darin, dass man Eigenschaften mit dem Namen verbindet, sowie gleichzeitig die Art der Isomerie erkannt wird. Man muss aber wieder unterscheiden, ob Allo- vor oder nach dem griechischen Buchstaben gesetzt wird. Im letzten Fall ist gleichzeitig die Bedeutung verbunden, dass man entweder durch Reduction bewiesen hat oder durch andere schwerwiegende Gründe anzunehmen glaubt, dass die Verbindung wirklich ein Derivat einer Allo-Verbindung ist. Demnach wird z. B. die bei 94° schmelzende Chlorkrotonsäure, die beim Erhitzen in die bei 59° schmelzende Alloisomerie übergeht, als Allo- β -Chlorkrotonsäure bezeichnet, während die niedriger schmelzende Säure, da sie zu Allokrotonsäure reducirt werden kann, β -Chlorallokrotonsäure genannt wird. (A. M.)

²⁾ Es erübrigt nur noch die Forrer'sche Chlorzimmtsäure zu classificiren. Nimmt man die Erlenmeyer'sche Constitution der Phenylchlormilchsäure an, so sollte die Säure eine α -Chlorzimmtsäure sein, die mit der bei 137° schmelzenden Säure identisch sein müsste. Allein es bedarf dies eines experimentellen Beweises, und wir beabsichtigen diese Chlorzimmtsäure von neuem darzustellen und mit der Tust'schen Säure zu vergleichen.

Die Bildung von zwei alloisomerischen Chlorzimmtsäuren durch Addition von Salzsäure zu Phenylpropiolsäure ist wieder eine Thatsache, die sich nicht ungezwungen durch die van't Hoff'sche Hypothese erklären lässt.