

Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang, II;

von *Emil Fischer*.

(Eingegangen am 3. November 1912.)

Meine erste Abhandlung¹⁾ mit dem gleichen Titel ist von Hrn. E. Biilmann²⁾ einer Kritik unterzogen worden, die darauf hinausläuft, daß mein „Erklärungsversuch hinfällig“ sei.

Um dieses Urteil zu begründen, beschäftigt sich Hr. Biilmann nur mit dem Modell, das ich zur Veranschaulichung meiner Schlüsse gebrauchte, und mit der von mir als Beispiel gewählten Umwandlung der aktiven α -Brompropionsäure in Alanin.

Er begeht dabei zunächst den prinzipiellen Fehler, die Thermodynamik zur Grundlage seiner Betrachtungen zu machen, denn gerade das Kapitel der optischen Isomerie ist dadurch ausgezeichnet, daß die Thermodynamik versagt. Ich habe das in meiner ersten Abhandlung ausdrücklich auf folgende Art betont:

„Da optische Antipoden den gleichen Energieinhalt und mithin die gleiche Stabilität besitzen, so ist vom energetischen Standpunkt aus für die Entstehung der beiden Antipoden die gleiche Wahrscheinlichkeit vorhanden. Daß die optische Aktivität erhalten bleibt, können wir uns also nur durch sterische Betrachtungen veranschaulichen.“

Den zweiten Fehler des Hrn. Biilmann erblicke ich in der Vorstellung, daß die Loslösung des Halogens vom Kohlenstoff und die Anlagerung des Amids bzw. des Ammoniaks zeitlich getrennte Vorgänge seien. Er spricht nämlich von der ersten „Phase dieser Um-

¹⁾ Diese *Annalen* 381, 123 (1911).

²⁾ Diese *Annalen* 388, 330 (1912).

wandlung“, ferner von dem „leeren Platze“, der durch die Entfernung des Halogens entstehe, und von dem Radikal $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COONH}_4)$. Es zieht dann weiter den

Schluß, daß für die Wanderung der anderen Radikale an die Stelle des abgelösten Halogens kein Grund vorliege, weil ja dadurch nur ein Spiegelbild des vorhandenen Systems entstehe. Wenn aber eine solche Wanderung stattfinde, dann müsse sie zum Racemzustand führen.

Von der zeitlichen Trennung der Loslösung des Halogens und der Anlagerung des Amids habe ich nun in meiner Abhandlung gar nichts gesagt. Im Gegenteil, ich halte es für höchst wahrscheinlich, daß die beiden Vorgänge eng miteinander verknüpft sind und gleichzeitig verlaufen.

Der dritte Fehler von Biilmann ist die Behauptung, daß für die von mir gedachte Wanderung der Substituenten keine Ursache vorhanden sei. Er suchte diese Ursache allerdings vergebens in dem Modell, hat aber versäumt, den vorgehenden Inhalt meiner Abhandlung sorgfältig zu lesen; denn nur im Zusammenhang damit ist das Modell zu betrachten.

Aus dem gesamten experimentellen Material habe ich folgende Schlüsse gezogen.

„Ich bin der Meinung, daß die Waldensche Umkehrung nicht als Umlagerung im gewöhnlichen Sinne aufgefaßt werden darf, sondern ein normaler Vorgang ist und im allgemeinen ebenso leicht erfolgen kann, wie ihr Gegenteil.“

Ob die Konfiguration bei der Substitution die gleiche bleibt oder verändert wird, oder ob Racemisierung eintritt, ist einerseits durch das Wesen der benutzten Reaktion und andererseits durch die Natur der anderen am Kohlenstoff haftenden Gruppen bedingt.“

Damit ist doch deutlich gesagt, wo nach meiner Meinung die Ursache für den sterischen Verlauf der Substitution zu suchen ist.

Das von mir vorgeschlagene Modell hat, wie ich ausdrücklich angab, nur den Zweck, meine Auffassung des Substitutionsprozesses zu veranschaulichen. Es soll ein Ersatz sein für das bisher übliche starre Modell, das den jetzigen Erfahrungen nicht mehr entspricht.

Hypothetisch ist allerdings die von mir angenommene Bildung von Polymolekülen, aber ich halte sie mit Kekulé, Michael u. a. aus allgemein chemischen Gründen für recht wahrscheinlich. Diese Polymoleküle sind nun meines Erachtens auch für die Erhaltung der Asymmetrie während der Substitution von Bedeutung. Bei obigem Beispiel habe ich der Einfachheit halber angenommen, daß das Ammoniak durch eine Nebenvalenz an den Kohlenstoff gebunden sei, und Hr. Biilmann muß zugeben, daß unter dieser Bedingung auch bei seiner Auffassung meines Modells die Asymmetrie erhalten werden kann. Aber die Anheftung an den Kohlenstoff ist, wie ich zufügte, keine wesentliche Voraussetzung. Man kann sich das Ammoniak auch an einen der vier Substituenten angelagert denken. Die Hauptsache ist, daß es zum Molekül gehört; denn dadurch ist es zu allen übrigen Teilen des Moleküls räumlich orientiert und befindet sich auch bereits innerhalb der Anziehungsphäre des zentralen Kohlenstoffatoms. Wenn später das Halogen sich vom Kohlenstoff ablöst, während gleichzeitig das schon im Molekül vorhandene Ammoniak sich an ihn anlagert, so wird dadurch, wie man sich leicht vorstellen kann, die Beweglichkeit der drei anderen Substituenten so weit beschränkt, daß die ursprüngliche Asymmetrie des Moleküls erhalten bleibt. Dagegen kann die Konfiguration wechseln, denn das Ammoniak wird an der für seine Lage günstigsten Stelle an den Kohlenstoff treten, und diese kann natürlich verschieden sein von der Stelle, die zuvor das Halogen inne hatte.

Alles das sind notwendige Folgerungen der Betrachtung, die ich in der ersten Abhandlung gab. Ich habe sie für selbstverständlich gehalten. Aber aus den

Mißverständnissen des Hrn. Biilmann glaube ich doch den Schluß ziehen zu müssen, daß meine Darlegung vielleicht zu knapp gehalten war.

Aus diesen Gründen will ich jetzt auch noch zufügen, daß für die Stelle, welche das Ammoniak im Polymolekül einnimmt, die Natur der Substituenten von großem Einfluß sein könnte. Die Veränderung eines Substituenten, z. B. die Veresterung eines Carboxyls oder der Ersatz des Methyls durch andere Alkyle würde also auch eine andere Stellung des Ammoniaks zur Folge haben können. Mittelst des vorgeschlagenen Modells ist man also sehr wohl imstande, sich eine Vorstellung über den Verlauf einer Waldenschen Umkehrung zu machen. Damit ist aber sein Zweck erfüllt.

Über die wirkliche Ursache der Waldenschen Umkehrung kann allerdings das Modell keine Auskunft geben, weil wir überhaupt nichts Bestimmtes darüber wissen. War es doch zur Zeit, als meine erste Abhandlung erschien, nicht einmal möglich, für irgend eine Substitution mit Sicherheit anzugeben, ob sie mit oder ohne Konfigurationswechsel verläuft! Seitdem ist diese Aufgabe allerdings für einzelne Fälle z. B. für den Übergang von Dibrombernsteinsäure in Weinsäure gelöst (Mc. Kenzie). Damals aber war man ganz auf Hypothesen angewiesen, und das war der Grund, weshalb ich in der ersten Abhandlung die Frage nur gestreift habe.

A. Werner, der gleichzeitig mit mir aus ganz anderen tatsächlichen Beobachtungen bezüglich des sterischen Verlaufs der Substitution dieselben Schlüsse gezogen hat, ist etwas weiter gegangen durch Aufstellung einer Spezialhypothese.¹⁾ Indem er bestimmte Wirkungsrichtungen des zentralen Kohlenstoffatoms und zwar nach vier Tetraederflächen unterscheidet, kommt er zu dem Resultat, daß nur dann Waldensche Umkehrung eintritt,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 873 (1911) und diese Annalen 386, 65 (1911).

wenn die Anziehung des Kohlenstoffatoms nach derjenigen Fläche stattfindet, die dem austretenden Substituenten entgegengesetzt ist.

Viel gewonnen ist mit dieser Vorstellung allerdings nicht, so lange man sie nicht zu den Tatsachen in bestimmte Beziehung bringen kann. Immerhin hat die Hypothese den Vorzug der Anschaulichkeit. Ich begreife deshalb den Beifall, den Herr Biilmann ihr spendet. Sie hat aber anderseits den Nachteil der Einseitigkeit und ich glaube deshalb nicht, daß sie das Phänomen ganz umfaßt.

Außer der Anziehung des zentralen Kohlenstoffatoms können meines Erachtens noch folgende Momente mitwirken.

1. Die Anziehung, welche die vorhandenen Substituenten auf die neu eintretende Gruppe ausüben, und als deren Vorläufer man den eben angedeuteten Einfluß der Substituenten auf die Bildung und Konfiguration des Polymoleküls ansehen kann.

2. Die Raumerfüllung durch die vorhandenen Substituenten, die hier vielleicht eine ähnliche Rolle spielt, wie man sie bei der sogenannten sterischen Hinderung annimmt.

Ob alle drei Momente in Wirklichkeit vorhanden sind, und welches im einzelnen Falle den Ausschlag gibt, entzieht sich vor der Hand ganz unserem Urteil. Jedenfalls sieht man aus dieser Darstellung, wie verschieden die Gesichtspunkte sein können, von denen aus sich die Waldensche Umkehrung betrachten läßt. Die Zurückhaltung, welche ich früher in dieser Frage geübt habe, war deshalb gewiß nicht unberechtigt.

Hr. Biilmann hat auch noch in zwei anderen Punkten es für nötig gehalten, meine Darlegungen zu kritisieren, obschon sie mit der Waldenschen Umkehrung nichts zu tun haben.

Über die Verwandlung der α -Brompropionsäure in Alanin habe ich mich folgendermaßen geäußert:

„Wenn das Halogen vom Kohlenstoff abgelöst wird und in die ionisierte Form übergeht, so kann an seine Stelle entweder das Amid treten, wodurch die Konfiguration nicht geändert wird, oder es tritt einer der drei anderen Substituenten an die Stelle des Halogens und überläßt dafür seinen Platz dem Amid.“

Hiergegen wendet Biilmann ein, daß auch tertiäre Amine dieselbe Reaktion geben und daß aus Analogiegründen keine Teilung des Ammoniaks in Wasserstoff und Amid angenommen werden dürfe.

Hr. Biilmann übersieht, daß unter den Bedingungen des Versuchs, bei dem überschüssiges Ammoniak angewendet wird, als wirkliches Produkt das Ammoniaksalz des Alanins und nicht bromwasserstoffsäures Alanin entsteht.

Ob dabei im ersten Moment der Substitution wirklich die Gruppe NH_3Br gebildet wird, ist eine strukturelle Frage, die zu erörtern für mich gar kein Anlaß vorlag; denn es kam mir offensichtlich doch nur darauf an, den stereochemischen Vorgang und zwar den Übergang von brompropionsäurem Ammoniak in Alaninammoniak schematisch darzustellen.

Im übrigen habe ich vorsichtigerweise nur von einer Ionisierung des Halogens gesprochen und ausdrücklich bemerkt, daß an meiner sterischen Betrachtung nichts geändert würde, wenn man den Substitutionsvorgang in der früher üblichen Weise so darstelle, daß Aminosäure und Halogenwasserstoff gebildet werden. Dadurch ist meines Erachtens schon gesagt, daß ich vom strukturellen Standpunkt aus die letztere Auffassung, also die Spaltung des Ammoniaks im Wasserstoff und Amid für veraltet halte.

Unter diesen Umständen glaube ich also sagen zu dürfen, daß die Belehrung des Hrn. Biilmann zwecklos war. Dasselbe gilt von seiner zweiten Bemerkung über die Dibromide der Hydrobromide von Asparaginsäure und ihren Estern, die von Raske und mir beschrieben wurden.

Er versucht, unsere Beobachtung als bedeutungslos darzustellen, denn „derartige Verbindungen seien in der anorganischen und organischen Chemie recht gewöhnlich und nicht nur bei Aminen bekannt“ und es müsse angenommen werden, daß sämtliches Halogen in derartigen Verbindungen dem Anion zugehöre.

Ich entgegne darauf folgendes: Bei den aliphatischen Aminosäuren, die als hauptsächlichstes Versuchsmaterial über die Waldensche Umkehrung bisher gedient haben, sind solche Perbromide von uns zum ersten Mal bereitete worden. Ich habe auf ihre Existenz deshalb Gewicht gelegt, weil sie das erste isolierbare Zwischenprodukt bei dem Übergang von den Aminosäuren zu den Bromsäuren sind, und weil die Aufsuchung solcher Zwischenprodukte mir als eine wichtige Aufgabe des Experimentes erschien; daß ich aber die Lösung der Aufgabe keineswegs als beendet ansehe, beweist folgender Satz, den ich unmittelbar an die Erwähnung der Dibromide anschloß: „Aber damit ist nur ein Teil des wirklichen Vorganges bekannt, denn es werden sicherlich bei der nachträglichen Einwirkung von Nitrosylbromid noch weitere Zwischenprodukte gebildet, deren Isolierung bisher in keinem Falle gelungen ist.“

Was Hr. Biilmann mit der Bemerkung, daß Halogen gehöre ganz dem Anion an, in bezug auf den Substitutionsprozeß sagen will, ist mir nicht ganz klar. Soll vielleicht das Brom deshalb für den Substitutionsvorgang gar nicht in Betracht kommen? Wenn das die Meinung von Hrn. Biilmann sein sollte, so muß ich sie entschieden bestreiten. Bei aller Achtung vor der Theorie der elektrolytischen Dissoziation scheint es mir doch eine übertriebene Folgerung zu sein, daß die beiden Ionen in bezug auf Umwandlungen, die das eine erfährt, sich wie völlig getrennte und indifferente Massen verhalten sollen. Zudem spielt sich die Reaktion zwischen Aminosäure, Bromwasserstoff, Brom und Stickoxyd unter den üblichen Bedingungen in so konzentrierter Lösung

ab, daß sicherlich nur ein Teil der Moleküle elektrolitisch dissoziiert ist.

Schließlich fühle ich mich verpflichtet, über den zweiten spekulativen Teil der Biilmannschen Abhandlung meinerseits eine kritische Bemerkung zu machen.

P. Walden hat 1898—1899 aus eigenen Beobachtungen den Schluß gezogen, daß die Verwandlung von aktiver Brombernsteinsäure in Äpfelsäure bei Anwendung von Alkalien normal, d. h. ohne Änderung der Konfiguration, dagegen bei Anwendung von Silberoxyd anormal verläuft.

Ich habe mich dieser Ansicht zuerst angeschlossen, bin aber später durch das vermehrte tatsächliche Material zu der Überzeugung gelangt, daß das Phänomen zu kompliziert ist und deshalb vor der Hand alle derartigen Schlüsse unsicher sind.¹⁾ Hr. Biilmann hat sich dadurch nicht abhalten lassen, Betrachtungen ähnlicher Art mit ziemlich großer Bestimmtheit anzustellen und er kommt dabei für die Verwandlung der α -Bromfettsäuren in Oxyssäuren gerade zu dem umgekehrten Resultat wie Walden. Die Wirkung des Silberoxyds bzw. die Zersetzung des Silbersalzes soll ohne, und diejenige der Alkalien mit Änderung der Konfiguration verlaufen. Mit den Ausnahmen von dieser Regel nimmt er es allerdings ziemlich leicht, wie folgende Fälle zeigen.

Daß Silberoxyd auf α -Brompropionsäure optisch umgekehrt wie auf α -Brompropionylglycin wirkt, erklärt er durch die verschiedene Entfernung des Carboxyls von dem Halogen. Da aber α -Bromisovaleriansäure und α -Bromisovalerylglycin von Silberoxyd in gleichem Sinne verwandelt werden, hier also der verschiedene Abstand zwischen Carboxyl und Brom keinen Einfluß ausübt, so nimmt er spezifische sterische Verhältnisse als Grund dafür in Anspruch. Dieses Moment muß auch herhalten für das gleichartige Verhalten der α -Bromisovaleriansäure gegen Alkali und Silberoxyd.

¹⁾ Diese Annalen 381, 134 (1911.)

Als zweites Beispiel der letzten Art kann man wohl die aktive β -Chlorbuttersäure anführen, die sowohl mit heißem Wasser wie mit Silberoxyd dieselbe β -Oxybuttersäure liefert¹⁾, denn Wasser und Alkalien wirken in der Regel im gleichen Sinne.

Da man hier aber wieder die größere Entfernung von Carboxyl und Halogen für die Ausnahme von der Regel verantwortlich machen könnte, so erwähne ich noch einen dritten Fall, wo auch diese Möglichkeit wegfällt, nämlich die Umwandlung der α -Chlorgluttersäure in Oxygluttersäure, wo ebenfalls Alkali und Silberoxyd gleichartig wirken.²⁾ Und zwar würden beide hier einen Konfigurationswechsel bewirken müssen, wenn die weitere Annahme von Biilmann, daß salpetrige Säure und Nitrosylhalogen das nicht tun, richtig sein soll.

Ich sehe voraus, daß man auch für diese Ausnahme wieder eine sogenannte Erklärung, vielleicht in der leichten Bildung der Lactonsäure finden wird. Aber das alles sind so künstliche Konstruktionen, daß ich ihnen keinen Geschmack abgewinnen kann. Vielmehr scheint mir die Ähnlichkeit von Chlorbernsteinsäure und α -Chlorgluttersäure strukturell so groß zu sein, daß man auch bei der Substitution ein ähnliches Verhalten erwarten sollte, wenn dieses von den Faktoren abhängig wäre, die Hr. Biilmann annimmt. Ich glaube deshalb nicht, daß seine Betrachtungen trotz des Beifalls, den G. Senter³⁾ ihnen schenkt, für die Beurteilung der Waldenschen Umkehrung ein brauchbares Fundament geben.

Einen anderen Weg haben für diesen Zweck W. A. Noyes und R. S. Potter⁴⁾ eingeschlagen bei der

¹⁾ E. Fischer und H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1220 (1909).

²⁾ E. Fischer und A. Moreschi, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2447 (1912).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2318 (1912).

⁴⁾ Am. Chem. Soc. **34**, 1067 (1912).

Umwandlung der aminodihydrocampholytischen Säure in die hydroxydihydrocampholytische Säure. Indem sie die Konfiguration der Säuren aus der verschiedenen Leichtigkeit der Anhydridbildung ableiten, kommen sie zum Schlusse, daß durch salpetrige Säure die cis-Aminoverbindung in trans-Hydroxyverbindung verwandelt wird. Damit wäre zum ersten Male auch für die Wirkung der salpetrigen Säure eine Waldensche Umkehrung nachgewiesen. Allerdings sind die beiden Säuren, um die es sich hier handelt, schon recht komplizierte Substanzen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, und es ist auch nicht möglich, die hier benutzte Methode der Konfigurationsbestimmung auf die einfachen Amino- und Oxy-säuren, bei denen die Studien über die Waldensche Umkehrung bisher gemacht wurden, direkt zu übertragen. Immerhin halte ich die Resultate von Noyes und Potter für einen beachtenswerten Versuch auf diesem Gebiete; denn bisher waren nur die von Mc. Kenzie festgestellten Beziehungen zwischen den Dibrombernsteinsäuren und den Weinsäuren als einwandfreie Resultate zu betrachten.

Leider habe ich aus der Abhandlung von Noyes und Potter ersehen müssen, daß sie meine theoretischen Betrachtungen in einem Punkte nicht verstanden haben. Sie glauben nämlich, daß ich eine neue Hypothese über die Valenz des Kohlenstoffatoms einführen und diesen vorübergehend als fünfwertig ansehen wolle.

Ich habe allerdings, um das Polymolekül aus α -Brompropionsäure und Ammoniak am Modell darstellen zu können, der Einfachheit halber das Ammoniak durch eine *Nebenvalenz* an das Kohlenstoffatom treten lassen, aber ausdrücklich dazu bemerkt, daß das für die ganze Betrachtung unwesentlich sei. Es geht daraus deutlich hervor, daß ich nicht einen fünfwertigen Kohlenstoff im gewöhnlichen Sinne proklamieren wollte.

Der Einwand, den Noyes und Potter gegen diesen vermeintlichen Teil meiner Darlegung machen, wird dadurch erledigt. Im übrigen kann ich nicht sehen, daß

diese Herren zu meiner allgemeinen Betrachtung irgend etwas Neues hinzugefügt haben.

Die Waldensche Umkehrung wird jetzt von verschiedenen Seiten mit mehr oder weniger Glück studiert. So hat neuerdings Hr. B. Holmberg¹⁾ geglaubt, die Frage behandeln zu müssen, ob bei der Verseifung einer am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Estergruppe Konfigurationswechsel erfolgen könne, und er kommt durch seine Beobachtung bei der l-Acetyläpfelsäure zu einem negativen Schluß. Es ist wohl Hrn. Holmberg entgangen, daß schon zahlreiche Beobachtungen dieser Art vorliegen bei den Acetylderivaten der Zucker und Glukoside, wo es sich sogar um mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome handelt. Da in keinem Falle eine Konfigurationsänderung gefunden worden ist, so war die von Holmberg behandelte Frage längst entschieden.

Als Ergänzung des Nachtrags²⁾ zu der ersten Abhandlung über Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang will ich noch einige Beobachtungen über die *Reduktion der Phenylpropionsäure* mitteilen.

Sie wird durch Wasserstoff und Palladium in Allozimtsäure, dagegen durch Zinkstaub und Essigsäure in gewöhnliche Zimtsäure verwandelt. Da die letzte Reaktion ohne intermediäre Bildung von Allozimtsäure vor sich geht, so habe ich den Schluß gezogen, daß die Addition von Wasserstoff in sterischer Beziehung ganz von den Versuchsbedingungen abhängt und daß die früher übliche sterische Interpretation der Umwandlung von Acetylen- in Äthylenkörper hier ebensowenig der Wirklichkeit entspricht, wie bei der Addition von Halogenen.

Mir ist nun privatim der Einwand gemacht worden, daß bei der Reduktion mit Zinkstaub wahrscheinlich die Anwesenheit der freien Säure schuld sei an dem ver-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2997 (1912).

²⁾ Diese Annalen 386, 374 (1911).

meintlich anormalen Verlauf der Reaktion. Die folgenden Versuche zeigen aber, daß auch in alkalischer und ammoniakalischer Lösung Zimtsäure gebildet wird.

3 g Phenylpropionsäure wurden in 100 ccm n-Natronlauge (5 Mol.) gelöst und mit 6 g Zinkstaub 16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die dann filtrierte und durch Nachwaschen mit Wasser auf 160 ccm verdünnte Flüssigkeit gab beim Übersättigen mit 25 ccm 5 n-Salzsäure und Abkühlen einen krystallinischen Niederschlag (2,3 g), der schon fast reine Zimtsäure war.

Der Schmelzpunkt lag bei 131° und stieg durch einmaliges Umkrystallisieren aus der 150fachen Menge heißem Wasser auf $133\text{--}134$ (korr. $135\text{--}136^{\circ}$). Dieses letzte Präparat gab ferner mit reiner Zimtsäure keine Schmelzpunktsdepression und besaß auch die Zusammensetzung der Zimtsäure. (Gef. C 72,93, H 5,42; Ber. C 72,95, H 5,45.)

Aus den Mutterlaugen obiger 2,3 g wurden durch Ausäthern noch 0,6 g Säure erhalten, die allerdings etwa 15° niedriger schmolz, die aber sicherlich zum größeren Teil noch aus Zimtsäure bestand, und vielleicht noch kleine Mengen unveränderter Phenylpropionsäure enthielt.

Durch einen besonderen Versuch habe ich mich überzeugt, daß Allozimtsäure, wenn sie genau in der gleichen Weise mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt wird, nicht in Zimtsäure übergeht, sondern unverändert bleibt.

In ammoniakalischer Lösung geht die Reduktion der Phenylpropionsäure zu Zimtsäure langsamer vonstatten.

0,8 g Phenylpropionsäure wurden in 30 ccm n-Ammoniak gelöst und mit 2 g Zinkstaub 22 Stunden geschüttelt, dann nach Zugabe der gleichen Menge Zinkstaub und Ammoniaklösung nochmals 43 Stunden geschüttelt. Die aus der filtrierten Flüssigkeit durch Salzsäure gefällte Zimtsäure schmolz direkt bei $132\text{--}133^{\circ}$ und nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei $133\text{--}134$ (korr. $135\text{--}136^{\circ}$). Sie gab mit Zimtsäure gemischt keine Schmelzpunktsdepression, dagegen eine sehr

starke Depression nach dem Mischen mit Phenylpropionssäure.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, will ich übrigens nicht verschweigen, daß die neuesten Beobachtungen von Stoermer und Heymann¹⁾ über die Beziehungen der Allozimtsäure zum Cumarin auch mir ein ausreichender Beweis zu sein scheinen, daß sie die *cis*-Verbindung ist.

Dadurch wird aber mein Schluß, daß sowohl Substitutions- wie Additionsreaktionen vor der Hand für Konfigurationsbestimmungen im allgemeinen unbrauchbar sind, nicht berührt.

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von O. Wallach.

[Abhandlung CXII.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 9. November 1912.)

Über die Kondensationsprodukte cyclischer Ketone mit Aceton.

(Mitbearbeitet von Wolfgang von Rechenberg.)

Schon vor längerer Zeit ist gezeigt worden²⁾, daß sich cyclische Ketone mit Aceton kondensieren lassen. Als erstes Beispiel wurde die Kondensation von *1,3-Methylcyclohexanon* mit *Aceton* und das dabei entstehende *isomere*

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3099 (1912).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1597, 2955 (1896); diese Annalen **300**, 268 (1898).