

Es wurde nun versucht, die Farbstoffe: *p*-Nitrobenzolazo-Benzolsulfon-sulfanilsäure und -Benzolsulfon-naphthionsäure auf der Baumwolle als Celluloseester: $\text{Cell. O. SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{array} \right.$ bzw. $\text{Cell. O. SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{array} \right.$ zu erzeugen:

Baumwolle wurde mit der Chloroformlösung des Benzolsulfon-sulfanilsäurechlorids (s. oben) unter Zusatz von Pyridin einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, aus der Flüssigkeit entfernt, mit Chloroform und mit Wasser gründlich gewaschen. Die Baumwolle wies alsdann einen Schwefelgehalt von 2.77 pCt. auf. Die so behandelte Faser wurde nun in eine Lösung von *p*-Nitrobenzoldiazoniumacetat getaucht und einige Zeit darin belassen; die Faser färbte sich gelb an.

Mercerisirte Baumwolle wurde mit Chloroformlösung von Benzolsulfonnaphthionsäurechlorid (s. oben) mehrere Stunden geschüttelt und die so behandelte Faser in *p*-Nitrophenyldiazoniumlösung getaucht; sie hatte sich nach einiger Zeit orangebraun angefärbt.

Die Untersuchungen werden in der eingangs angedeuteten Richtung fortgeführt.

241. E. Erlenmeyer jun. und C. Barkow: Ueber stereo-isomere Zimmtsäuren.

[Mitgetheilt von E. Erlenmeyer jun.]

(Eingeg. am 10. April 1906; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Die Theorie über geometrische Isomerie verlangt, dass Körper von der Constitution der Zimmtsäure in zwei und nicht mehr isomeren Modificationen existiren.

Nachdem nun durch die Untersuchungen von Liebermann, Erlenmeyer sen. und die meinigen festgestellt wurde, dass es mindestens vier isomere Zimmtsäuren giebt, war der Beweis erbracht, dass die Anschauung über die Isomerie bei Aethylenderivaten erweitert werden muss.

Die nächstliegende Möglichkeit, in möglichster Anlehnung an die bewährte van't Hoff'sche Theorie zu einer Erweiterung der Anschauungen über die Isomerie bei Aethylenderivaten zu gelangen, bot die Annahme, dass ausser den geometrisch isomeren Aethylenderivaten, bei denen die vier Gruppen in einer Ebene liegen, noch solche denkbar sind, bei denen dieselben im Raume vertheilt sind.

Unter dieser Voraussetzung sollten Aethylenderivate in enantiomorphen Modificationen existiren, welche, wie die enantiomorphen Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, mit demselben optisch activen Alkaloïd zwei verschiedene Salze geben müssten.

Diese Folgerung wurde zuerst gestützt durch die Beobachtungen beim Zimmtaldehyd¹⁾. Noch mehr aber durch das Verhalten der Allozimmtsäure²⁾ gegenüber Brucin, wobei es gelang, zwei Salze von verschiedener Löslichkeit und verschiedenem Krystallisationsvermögen zu gewinnen, von denen das schwerer lösliche Salz die früher von Liebermann beschriebene Isozimmtsäure ergibt, während man aus dem leichter löslichen Salz³⁾ eine Zimmtsäure erhält, welche in Schmelzpunkt und Löslichkeit mit der Liebermann'schen Isozimmtsäure übereinstimmt, sich aber durch eine etwas verschiedene Ausbildungsweise der Krystalle von der Liebermann'schen Säure unterscheidet.

Da die Isozimmtsäure von Liebermann seiner Zeit von Hrn. Privatdocent Dr. Fock gemessen worden war, habe ich neuerdings demselben meine Präparate von Isozimmtsäure zur Vergleichung zugesandt. Er theilte mir Folgendes über seine Untersuchung mit:

»Nachdem ich die Untersuchung der freundlichst übersandten drei Präparate beendet habe, bin auch ich der Ansicht, dass die Liebermann'sche Isozimmtsäure existirt. Die Identificirung mit der Allozimmtsäure, welche ich (diese Berichte 27, 2050 [1894]) für möglich erklärt hatte, ist nach der näheren optischen Untersuchung völlig ausgeschlossen. Zwar besteht auch in optischer Hinsicht grosse Aehnlichkeit, insofern bei beiden die Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene steht und überdies durch die Prismenflächen bei beiden eine optische Axe scheinbar um ca. 30° geneigt gegen die zugehörige Normale austritt. Aber da Ihre Präparate der Isozimmtsäure die vollständige Krystallform zeigen, so konnte ich feststellen, dass hier bei der Isozimmtsäure die erste Mittellinie in der Symmetrieebene liegt, bei der Allozimmtsäure fällt dagegen die erste Mittellinie mit der Symmetrieaxe zusammen.

Damit ist die Sache definitiv erledigt.«

Ausser den beiden Isozimmtsäuren wurde neuerdings, von der Allozimmtsäure ausgehend, eine neue Zimmtsäure aufgefunden, welche bei 80° schmilzt und deren Krystalle nach der Untersuchung von Hrn. Dr. Fock dem triklinen System angehören. Ueber dieselbe soll später berichtet werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 337, 329 [1904].

²⁾ Diese Berichte 38, 2562 [1905].

³⁾ Diese Berichte 38, 3496 [1905]

Gleichviel, wie nach Abschluss der Untersuchungen die Theorie über diese neue und unerwartete Isomerie lauten wird, soviel steht fest, dass die Hervorbringung der Isozimmtsäure aus der Allozimmtsäure im Zusammenhang stehen muss mit der Anwendung der räumlich asymmetrischen Base, dem Brucin; denn die symmetrische Base, das Anilin, leistet nicht dasselbe, sondern das Anilin verwandelt vielmehr umgekehrt die Isozimmtsäure in Allozimmtsäure.

Dieser Umstand, sowie die Thatsache, dass die Isozimmtsäure von Liebermann nur natürlich vorkommt, machen es sehr wahrscheinlich, dass die aus der Allozimmtsäure gewonnenen Isozimmtsäuren räumlich isomere Modificationen sind.

Ich stelle es jedoch nicht in Abrede, dass man vielleicht auch auf anderer Grundlage eine Vorstellung gewinnen kann, welche uns die neue Isomerie verständlich macht. Vorläufig scheint mir aber die von mir gemachte Annahme am nächstliegenden.

Im Anschluss an diese Untersuchung der Allozimmtsäure, die noch fortgesetzt wird, wurde auch die gewöhnliche Zimmtsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die zuerst dabei beobachteten Erscheinungen zeigten grosse Aehnlichkeit mit denen bei der Allozimmtsäure und veranlasste uns, auch hier die Hypothese zu prüfen, dass die synthetische Zimmtsäure aus zwei enantiomorphen Modificationen besteht.

Wesentlich bestärkt wurden wir in dieser Meinung durch das verschiedene Drehungsvermögen der Brucinsalze und ganz besonders durch die Mittheilung des Hrn. Dr. Söllner¹⁾, dass die aus den verschiedenen Brucinsalzen erhaltenen Säuren in ihrer Krystallform enantiomorphe Ausbildung zeigten.

Hr. Dr. Fock, welcher so liebenswürdig war, die weitere krystallographische Untersuchung unserer Präparate zu übernehmen, kommt nach Untersuchung eines sehr reichen Materials an Krystallen, welche sowohl aus Storaxsäure, als aus der synthetischen Säure durch fractionirte Krystallisation erhalten waren, sowie der von Söllner untersuchten Proben zu der Meinung, dass die einseitige Ausbildung der Zimmtsäurekrystalle auf Wachsthumerscheinungen zurückzuführen sei.

Nachdem es somit nicht gelungen ist, bei den Zimmtsäurekrystallen eine entgegengesetzte Hemiëdrie zu beweisen, handelte es sich in erster Linie darum, die drei Brucinsalze und die daraus abscheidbaren Säuren einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, um dadurch

¹⁾ Diese Berichte 38, 3499 [1905].

Anhaltspunkte zu erhalten für die Beurtheilung dieser merkwürdigen Isomerieverhältnisse.

Diese Untersuchungen haben nun ergeben, dass dieselben bei den Zimmtsäuren in mancher Beziehung von denen bei der Allozimmtsäure abweichen.

Zum Unterschied von der Allozimmtsäure und den daraus durch die Brucinsalze zu erhaltenden Isozimmtsäuren, welche unter sich die gleichen Schmelzpunkte zeigen, der aber verschieden ist von dem der Allozimmtsäure, welche ferner die gleiche Krystallform zeigen, die aber verschieden ist von der der Allozimmtsäure, welche beide eine sehr viel grössere Löslichkeit in Petroläther zeigen, als die Allozimmtsäure, zeichnet sich die synthetische Zimmtsäure vor der Storaxsäure durch grössere Löslichkeit aus, ferner beträgt der Unterschied in den Schmelzpunkten nur 2° , und da endlich die synthetische Zimmtsäure, anders als wie die Allozimmtsäure, keine selbstständige Krystallform aufweist, so ist es wahrscheinlich, dass die synthetische Zimmtsäure ein Gemisch zweier sehr ähnlicher Säuren vorstellt. Aller Wahrscheinlichkeit nach stellt die Storaxsäure den einen Bestandtheil dar, da man dieselbe durch eine bestimmte Art der Trennung aus der synthetischen Säure erhalten kann.

Jedenfalls sind die Unterschiede in der Krystallisation zwischen der synthetischen Säure, welche auf Grund der Analyse kaum durch eine nicht isomere Beimengung verunreinigt sein kann, und der Storaxsäure derart, dass man dadurch jederzeit im Stande ist, beide Säuren von einander zu unterscheiden. So lange aber zwei Substanzen auch nur durch ein Merkmal unterscheidbar sind, kann man sie nicht für identisch erklären, sondern muss nach der Ursache der Verschiedenheit suchen.

Zu entscheidenden Resultaten führte dagegen die krystallographische Untersuchung der drei Brucinsalze vom Schmp. 135° , 113° und 107° . Alle drei Salze sind krystallographisch verschieden.

Aus den Salzen der Schmelzpunkte 135° und 113° lassen sich zwei isomere, krystallographisch und in Löslichkeit verschiedene Zimmtsäuren abscheiden, die ich als α - und β -Zimmtsäure bezeichnen will. Beide Säuren sind labil und lassen sich gegenseitig in einander verwandeln. Aus diesem Grunde können sie nicht als Componenten der synthetischen Zimmtsäure angesehen werden. Durch welche Beimengung sich die synthetische Säure von der Storaxsäure unterscheidet, müssen daher weitere Versuche ergeben.

Die jetzt folgende Beschreibung der Versuche wird zeigen, wie ausserordentlich schwierig die Untersuchung über diese Isomerie sich gestaltet in Folge der Labilität der Isomeren und in Folge des Mangels an leicht festzustellenden Unterscheidungsmerkmalen.

Untersuchung der Brucinsalze.
(Krystallmessung von A. Fock.)

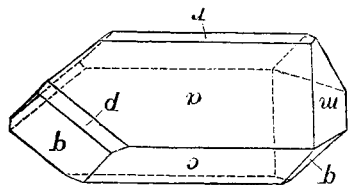


Fig. 1.

Zimmtsaurer Brucin (Schmp. 135°).
Monoklin, hemimorph.

$$a : b : c = 1.2039 : 1 : 0.7770.$$

$$\beta = 77^\circ 39'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $m = \{1\bar{1}0\}$, $q = \{011\}$, $r = \{1\bar{0}1\}$, $t = \{201\}$, $p = \{111\}$ und $n = \{2\bar{1}0\}$.

Die glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach $a\{100\}$ und bis zu 7 mm lang bzw. breit und $1\frac{1}{2}$ mm dick (Fig. 1). Von den Randflächen herrschen $m = \{1\bar{1}0\}$, $c = \{001\}$ und $q\{011\}$ vor, während $p\{111\}$ und $r\{1\bar{0}1\}$ mehr zurücktreten oder fehlen. Die Formen $t\{201\}$ und $n\{2\bar{1}0\}$ wurden nur an zwei Individuen in minimaler Ausdehnung beobachtet. Am rechten Ende der Symmetrieaxe erscheinen einzig und allein $q\{011\}$ und $p\{111\}$; am linken Ende dagegen vielfach nur $m\{1\bar{1}0\}$, zumeist aber daneben und untergeordnet auch $q\{011\}$ und in zwei Fällen noch $n\{2\bar{1}0\}$.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001)$	$= 77^\circ 39'$	—
$m : m = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}0)$	$= 80^\circ 45'$	—
$q : q = (011) : (01\bar{1})$	$= 105^\circ 36'$	—
$q : a = (011) : (100)$	$= 80^\circ 7'$	$80^\circ 11\frac{1}{2}'$
$c : m = (001) : (1\bar{1}0)$	$= 82^\circ 3'$	$82^\circ 2'$
$a : r = (100) : (1\bar{0}1)$	$= 66^\circ 5'$	$66^\circ 10'$
$a : t = (100) : (201)$	$= 33^\circ 12'$	$32^\circ 56'$
$m : q = (1\bar{1}0) : (01\bar{1})$	$= 54^\circ 58'$	$55^\circ 11'$
$m : q = (1\bar{1}0) : (011)$	$= 69^\circ 36'$	$69^\circ 30'$
$m : t = (1\bar{1}0) : (201)$	—	$57^\circ 4'$
$p : a = (111) : (100)$	$= 55^\circ 5'$	$55^\circ 13'$
$p : p = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 60^\circ 21'$	$60^\circ 32'$
$a : n = (100) : (2\bar{1}0)$	$= 30^\circ 37'$	$30^\circ 27\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $a\{100\}$.

Durch $a\{100\}$ tritt eine optische Axe aus und zwar scheinbar ca. 40° geneigt gegen die zugehörige Normale im stumpfen Winkel β . An einer künstlichen Platte nach $c\{001\}$ trat die andere Axe angenähert normal aus.

Dispersion der Axen nicht merklich und bei der Unvollkommenheit des Materials ebenso wie die Circularpolarisation nicht sicher zu bestimmen.

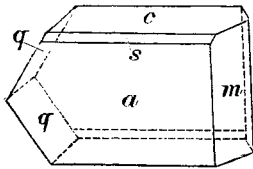


Fig. 2.

Zimmtsäures Brucin (Schmp. 113°).
Monoklin, hemimorph.

$$a : b : c = 2.3026 : 1 : 1.4989.$$

$$\beta = 80^\circ 45'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$,
 $m = \{110\}$, $s = \{101\}$ und $q = \{011\}$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach dem Pinakoid $a\{100\}$ und bis zu $2\frac{1}{2}$ mm lang bzw. breit und $\frac{1}{3}$ mm dick (s. Fig. 2). Von den Randflächen herrschen $c\{001\}$, $m\{110\}$, und $q = \{011\}$ gleichmässig vor, während $s\{101\}$ mehr untergeordnet auftritt oder ganz fehlt. Alle Individuen, welche eine deutliche allseitige Ausbildung besaßen, zeigten am linken Ende der Symmetrieaxe nur die Form $q\{011\}$, am rechten Ende dagegen einzig die Form $m\{110\}$; ein gleichzeitiges Auftreten von $q\{011\}$ und $m\{110\}$ an demselben Ende konnte nirgends aufgefunden werden.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001)$	$= 80^\circ 45'$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$= 47^\circ 30'$	—
$a : s = (100) : (101)$	$= 50^\circ 34'$	—
$a : q = (100) : (0\bar{1}1)$	$= 84^\circ 50'$	$84^\circ 50'$
$q : q = (0\bar{1}1) : (0\bar{1}\bar{1})$	$= 68^\circ 2'$	$68^\circ 7'$
$q : s = (0\bar{1}1) : (101)$	$= 61^\circ 10'$	$61^\circ 20'$
$m : c = (110) : (001)$	$= 86^\circ 20'$	$86^\circ 17'$
$m : s = (110) : (101)$	$= 74^\circ 59'$	$75^\circ 11'$
$q : m = (0\bar{1}\bar{1}) : (110)$	$= 142^\circ 42'$	$142^\circ 52\frac{1}{2}'$
$q : m = (0\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}10)$	$= 136^\circ 18'$	$136^\circ 31'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $a\{100\}$.

Durch $a\{100\}$ treten optische Axen nicht aus.

Vergleich der beiden Brucinsalze.

Die beiden Brucinsalze der Zimmtsäure zeigen unter einander eine derartige Aehnlichkeit, wie man sie bei isomorphen Körpern findet, und das lässt sich auch im Axenverhältniss zum Ausdruck bringen, wenn man bei dem Salz mit dem Schmp. 113° die Axen a und c halbiert, d. h. den maassgebenden Formen $s\{101\}$, $m\{110\}$ und $q\{011\}$ die Zeichen $\{201\}$, $\{120\}$ und $\{021\}$ giebt. Alsdann lauten die Axenverhältnisse:

$1.2039 : 1 : 0.7770$, $\beta = 77^\circ 39'$ beim Salz vom Schmp. 135°
und $1.1513 : 1 : 0.74945$, $\beta = 80^\circ 43'$ » » » » 113°.

Zu dem kommt, dass beide typisch enantiomorph sind und sich im Auftreten der Formen wie entgegengesetzt active Körper verhalten. Sie unterscheiden sich aber von den eigentlichen activen Antipoden dadurch, dass die geometrischen und optischen Constanten nicht völlig übereinstimmen und grössere Verschiedenheiten zeigen, als man auch bei pseudoactiven Körpern erwarten sollte, denn *d*-valeriansaures und *l*-valeriansaures Brucin und ebenso inactives valeriansaures Brucin stimmen z. B. hinsichtlich der Form völlig überein. Man kann deshalb vielleicht die Vermuthung wagen, dass die beiden Zimmtsäuren hinsichtlich der Krystallform auch grössere Verschiedenheiten zeigen, als das bei enantiomorphen Körpern zutrifft. An der Existenz zweier verschiedener Zimmtsäuren ist aber jedenfalls hiernach vom krystallographischen Standpunkt nicht zu zweifeln.

Bezüglich des Brucinsalzes vom Schmp. 107° theilt uns Hr. Dr. Fock Folgendes mit:

»Die Brucinsalze vom Schmp. 107° zeigen ganz eigenthümliche Verhältnisse. Die Krystalle scheinen alle Durchwachsungszwillinge der beiden Salze vom Schmp. 135° und 113° zu sein. Die Flächen spiegeln ohne Ausnahme gebrochen, sodass man sowohl die Winkel des einen (135°) wie des anderen (113°) Salzes erhalten kann. Es dürfte hier also die racemische Verbindung bezw. die Mischung der beiden Salze vom Schmp. 135° und 113° vorliegen.«

Diese Untersuchungen zeigen also, dass, wie auch durch die folgenden Versuche bewiesen wird, die drei Brucinsalze vollständig verschieden sind.

Den früheren Angaben über die Gewinnung der drei Salze haben wir nur wenig hinzuzufügen. Wie gezeigt, erhält man bei Anwendung von absolutem Alkohol aus der Storaxsäure nur das Salz 135°. Aus der synthetischen Säure dagegen entweder alle drei Salze, oder nur das Salz vom Schmp. 113°. Verwendet man bei der Darstellung des Brucinsalzes aus synthetischer Säure 50-proc. Alkohol, so bildet sich ausschliesslich Salz vom Schmp. 113°.

Wie gleich zu zeigen sein wird, giebt auch die Storaxsäure, in 50-proc. Alkohol mit Brucin zusammengebracht, Salz vom Schmp. 113°.

Während das Salz vom Schmp. 135° beim Trocknen constant bleibt, verliert das Salz vom Schmp. 113° an Gewicht.

$C_9H_8O_2 \cdot C_{23}H_{26}N_2O_4 + C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 7.82. Gef. C_2H_6O 7.88.

Die Anwesenheit von Alkohol wurde durch die Jodoformprobe bewiesen. Das getrocknete Salz schmilzt unscharf und fängt bereits unter 113° zu schmelzen an.

Aus dem Salz 113° konnte bei einigen Versuchen Salz 135° abgeschieden werden, welches sich wahrscheinlich durch Umlagerung gebildet hat; das Salz vom Schmp. 135° blieb jedoch bei allen Versuchen unverändert.

Das Salz vom Schmp. 107° endlich liess sich in Uebereinstimmung mit den Befunden von Fock spalten in Salz vom Schmp. 135° und 113° und zwar bei der Krystallisation aus Aether-Alkohol. Die so erhaltenen Salze zeigen in der Ausbildung einige Verschiedenheit von den direct gewonnenen Salzen der gleichen Schmelzpunkte. Auch bei dem Salz 107° liess sich mit der Jodoformreaction Alkohol nachweisen.

Löslichkeit der Brucinsalze bei gewöhnlicher Temperatur in 50-proc. Aether-Alkohol.

- | | |
|----------------------|--|
| 1. Salz Schmp. 135°: | 1 Theil löslich in 16.44 Theilen = 6.08 pCt. |
| 2. » » 113°: | 1 » » » 8.23 » = 12.17 » |
| 3. » » 107°: | 1 » » » 6.92 » = 14.45 » |

Drehungsvermögen der Brucinsalze in absolut-alkoholischer Lösung (2 dcm-Rohr).

- | | | |
|----------------------|----------|----------------------------|
| 1. Salz Schmp. 135°: | 0.5 pCt. | Lösung $[\alpha]_D = -5^0$ |
| | 1.0 » | » » » $= \pm 0^0$ |
| | 5.0 » | » » » $= +10.83^0$ |
| | 10.0 » | » » » $= +12.5^0$ |
| 2. » » 113°: | 0.5 » | » » » $= -21.7^0$ |
| alkoholhaltig | 1.0 » | » » » $= -12.5^0$ |
| | 5.0 » | » » » $= +0.83^0$ |
| | 10.0 » | » » » $= +3.33^0$ |
| 3. Salz Schmp. 107°: | 0.5 » | » » » $= -16.7^0$ |
| | 1.0 » | » » » $= -10^0$ |
| | 5.0 » | » » » $= \pm 0^0$ |

Das getrocknete Salz vom Schmp. 113° gab in 1-proc. Lösung $[\alpha]_D = -16.67^0$.

Untersuchung der Zimmtsäuren.

Die Abscheidung der freien Säuren aus den Brucinsalzen wurde in der Kälte vorgenommen. Man übergiesst das fein gepulverte Salz mit verdünnter Natronlauge und lässt längere Zeit stehen, bis das Brucin abgeschieden ist. Nach dem Filtriren wird dann die Zimmtsäure durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Die auf diese Weise aus den Brucinsalzen abgeschiedenen Säuren zeigen äusserlich keine besonderen Unterscheidungsmerkmale.

Bei der Krystallisation aus Aether erhält man die Säure aus dem Salz vom Schmp. 135° in gut ausgebildeten Krystallen, gleich der Säure aus Storax, die aber meist etwas dünner sind, als die aus Storaxsäure. Trotzdem halten wir vorläufig beide Säuren für identisch. Krystallographische Unterschiede waren nicht aufzufinden. Bei der Rückverwandlung in's Brucinsalz in absolut-alkoholischer Lösung wurde

lediglich das Salz vom Schmp. 135° erhalten. Die Messung der Krystalle dieser Säure, welche zum Unterschied von der gleich zu beschreibenden Säure als α -Säure bezeichnet werden soll, ergab:

α -Zimmtsäure (gemessen von A. Fock).

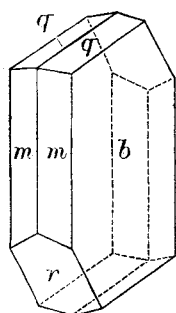


Fig. 3.

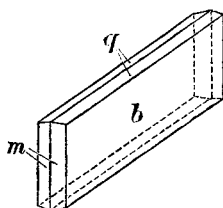


Fig. 4.

Monoklin.

$$a : b : c = 0.8648 : 1 : 0.3142.$$

$$\beta = 82^{\circ} 52'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}, m = \{110\},$$

$$q = \{011\} \text{ und } r = \{\bar{2}01\}.$$

Die Krystalle sind meist tafelförmig nach $b \{010\}$ und bis zu 1 cm lang bezw. breit und 3 mm dick; theils erscheinen sie nach der Verticalaxe verlängert, theils nach der Axe a (Fig. 3 und 4).

Selten ist der rein prismatische Habitus. Einzelne Krystallisationen stellen dünne, biegsame Blättchen dar (synthetische Zimmtsäure), an denen Randflächen kaum zu merken sind; durch Bestimmung der Auslöschungsrichtung des Lichtes wird indessen die Identification auch hier leicht. Von den angegebenen Formen erscheint $r \{\bar{2}01\}$ seltener; die von G. Rose beobachtete Basis $c \{001\}$ konnte nirgends aufgefunden werden, aber die von ihm und Schabus verzeichneten Winkel lassen keinen Zweifel aufkommen, dass beiden derselbe Körper vorgelegen hat. Anzeichen für Hemiëdrie oder Hemimorphie waren mit Sicherheit nicht aufzufinden:

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$81^{\circ} 16'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	$34^{\circ} 38'$	—
$q : m = (011) : (110) =$	$73^{\circ} 31'$	—
$q : m = (011) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$83^{\circ} 51'$	$84^{\circ} 2'$
$r : m = (\bar{2}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$66^{\circ} 39'$	$66^{\circ} 48'$
$r : q = (\bar{2}01) : (011) =$	$41^{\circ} 31'$	$71^{\circ} 34'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $b \{010\}$, minder vollkommen nach $q \{011\}$ und zwar scheinbar nach den beiden Flächen verschieden.

Durch die Flächen des Prismas $m \{110\}$ tritt im Polarisationsinstrument eine Axe ganz am Rande des Gesichtsfeldes im stumpfen Winkel β aus.

Der Bestimmung der optischen Constanten von Seiten Arzruni's ist nichts hinzuzufügen.

Auch von der Säure aus dem Salz vom Schmp. 107° wurde versucht, aus Aether Krystalle zu ziehen. In den meisten Fällen wurden aber nur sehr grosse, dünne, schlecht ausgebildete Blättchen gewonnen.

In einem Falle erhielten wir eine Krystallisation, welche einerseits aus ganz dünnen, gebogenen, verfilzten Nadelchen, andererseits aus ziemlich dicken, verwachsenen Krystallen bestand. Die Untersuchung der Letzteren durch Dr. Fock ergab das Vorliegen von α -Säure.

Bei der Zurückverwandlung der frisch abgeschiedenen Säure in das Brucinsalz wurde wiederum das Salz vom Schmp. 107° erhalten.

Endlich die Säure aus dem Salz vom Schmp. 113° ergab bei der Rückverwandlung einmal glatt das Salz vom Schmp. 113° , das andere Mal dagegen alle drei Salze. Daraus wurde geschlossen, dass es sich hier um unveränderte synthetische Zimmtsäure handelt.

Von besonderer Wichtigkeit für den Fortgang der Untersuchung war die Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse.

Löslichkeit der Zimmtsäuren in 75-proc. Alkohol.

1. Storaxsäure	1 Th. in 19.8 Th. = 5.06 pCt.
2. Säure aus Salz 107°	» » » 18.02 » = 5.55 »
3. Synthet. Säure	» » » 15.97 » = 6.26 »
4. Storaxsäure n. d. Kochen mit Natronlauge » » »	15.01 » = 6.66 »
5. Säure aus Salz vom Schmp. 113° . . » » »	13.12 » = 7.68 »

Die Bestimmungen wurden neben einander ausgeführt und die gelöste Säure durch Titration festgestellt.

Der Schmelzpunkt der Storaxsäure liegt am höchsten, bei $134-135^{\circ}$. Der der Säure aus dem Salz vom Schmp. 113° bei 133° und der der Säure aus dem Salz vom Schmp. 107° etwa einen Grad tiefer, neben einander am gleichen Thermometer abgelesen.

Sowohl die krystallographische Untersuchung des Salzes vom Schmp. 113° , als auch die Thatsache, dass die diesem Salze zu Grunde liegende Säure eine so viel grössere Löslichkeit zeigte, als alle anderen Zimmtsäurepräparate, machten es sehr wahrscheinlich, dass diesem Salz eine neue Zimmtsäure zu Grunde liegt.

Die Gewissheit über die Existenz einer neuen Zimmtsäure erhielten wir durch die Untersuchung zweier Zimmtsäurepräparate, welche uns durch die gütige Vermittelung meines Freundes Gildemeister von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt wurden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Das eine Präparat stammte aus dem Oele von *Alpinia malacensis* (Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele, S. 403), das andere aus dem sogenannten Honduras-Balsam, der aber mit dem eigentlichen, »weissen Perubalsam« wahrscheinlich nicht identisch ist (vergl. Tschirsch, Schweizer Wochenschr. für Chemie und Pharmacie 1905, No. 18).

Das erstere Präparat bestand aus kleinen Blättchen, während das Letztere sich in feinen, gekrümmten Nadelchen krystallisirt erwies.

Beim Krystallisiren dieser letzteren Probe aus Aether wurden lange, linealartige, gebogene Krystalle erhalten, welche einen vollständig anderen Habitus zeigten, als alle bisher untersuchten Präparate. Sie wurden deshalb Hrn. Dr. Fock zur Messung übersandt.

β -Zimmtsäure (gemessen von A. Fock).



Fig. 5.

Monoklin.

$$a : b : c = 3.8855 : 1 : 3.0240.$$

$$\beta = 89^\circ 12'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $a = \{100\}$, $r = \{\bar{1}01\}$, $t = \{\bar{2}01\}$,
 $q = \{011\}$, $l = \{021\}$ und $o = \{\bar{6}43\}$.

Die etwas trüben Krystalle sind tafelförmig nach $c\{001\}$, meist nach der Symmetrieaxe verlängert und bis zu 12 mm lang, 3 mm breit und $\frac{1}{3}$ mm dick (s. Fig. 5). Von den Querflächen herrscht in der Regel $t\{\bar{2}01\}$ vor, während $r\{\bar{1}0\}$ nicht selten ganz fehlt. Die Endformen $l\{021\}$ und $q = \{011\}$ konnten nur an wenigen Krystallen in messbarem Zustande aufgefunden werden, die letztere Form nur an zwei Individuen. Ein einzelner Krystall zeigte an einem Ende allein eine Fläche der Form $o\{\bar{6}43\}$, während die Gegenfläche und die Formen $l\{021\}$ und $q\{011\}$ fehlten. Niemals waren beide Enden der Krystalle gleichzeitig ausgebildet; insofern aber die Individuen vielfach zu Büscheln verwachsen auftraten und recht unvollkommene Ausbildung zeigten, lässt sich hiernach ein sicherer Schluss auf Hemimorphie nicht ziehen. Bemerkenswerth ist es schliesslich, dass auch die dickeren Tafeln dehnbar und biegsam sind, und ein Theil der Individuen zeigte überhaupt eine starke, natürliche Krümmung.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001)$	$= 89^\circ 12'$	—
$t : c = (\bar{2}01) : (001)$	$= 69^\circ 26'$	—
$l : c = (021) : (001)$	$= 82^\circ 40'$	—
$q : c = (011) : (001)$	$= 75^\circ 21'$	$75^\circ 34'$
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$= 52^\circ 36'$	$52^\circ 18'$
$t : l = (\bar{2}01) : (021)$	$= 87^\circ 28'$	$87^\circ 26'$
$t : o = (\bar{2}01) : (\bar{6}43)$	$= 62^\circ 3'$	$62^\circ 5'$
$c : o = (001) : (\bar{6}43)$	$= \text{ca. } 81^\circ$	$80^\circ 32'$
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{6}43)$	$= 63^\circ 30'$	$64^\circ 9'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$, unvollkommen nach $l = \{021\}$.
 Auslöschungsrichtungen des Lichtes auf $c\{001\}$ parallel und senkrecht zur Symmetrieaxe.

Durch $c\{001\}$ treten optische Axen nicht aus.

Hierdurch ist zunächst die Existenz einer neuen Zimmtsäure festgestellt.

Die Säure aus *Alpinia* wurde gleichfalls in Aether gelöst. Die Lösung stieg ziemlich stark an der Gefässwand in die Höhe und setzte dort Krystalle ab, denen der synthetischen Säure ähnlich; am Boden des Gefässes aber schieden sich schöne Tafeln ab, welche denen der Storaxsäure gleich waren und nach der Messung auch mit dieser übereinstimmen. Als aber dieselbe Säure in wenig Aether gelöst und diese Lösung mit Petroläther versetzt wurde, schieden sich neben wenig Tafeln der Hauptsache nach Krystalle der β -Säure ab, welche gleichfalls krystallographisch identificirt wurden.

Daraus ergibt sich, dass man die α -Zimmtsäure in die β -Zimmtsäure verwandeln kann; wie wir fanden, gelingt auch die umgekehrte Umwandlung, wie gleich gezeigt werden soll.

Wir stellten nun Versuche an, auch die Storax- α -Säure in β -Säure zu verwandeln. Diese Umwandlung gelingt, wenn man die Säure in möglichst wenig Aether löst und die Lösung mit Petroläther versetzt. Auch hier werden messbare Krystalle erhalten. Ist die ätherische Lösung zu verdünnt, so erhält man entweder nur α -Säure oder ein Gemisch beider Säuren. Im letzteren Fall ist es nur nöthig, nochmals in der Hitze zu lösen, um einheitlich β -Säure zu erhalten.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die β -Säure die dem Salz 113° zu Grunde liegende Säure vorstellt. Diese Annahme wurde durch die Beobachtung gestützt, dass die Zimmtsäure aus Honduras-Balsam in absolut-alkoholischer Lösung mit Brucin lediglich das Salz 113° giebt. Ferner dadurch, dass diese Säure viel löslicher ist, als die käufliche Storaxsäure.

War diese Annahme richtig, so musste es gelingen, auch aus Storaxsäure, die ja in die β -Säure verwandelt werden kann, unter anderen Bedingungen das Salz vom Schmp. 113° zu erhalten.

Wie früher auf Grund von sieben vollständig übereinstimmenden Versuchen mitgetheilt wurde, giebt die Storaxsäure in absolut-alkoholischer Lösung bis auf den letzten Tropfen der Lösung das Salz vom Schmp. 135°, während die synthetische Säure nie mehr als die Hälfte dies Salzes liefert.

Die letztere Säure ergab aber, wie ein früherer Versuch gelehrt hatte, bei Anwendung von 50-procentigem Alkohol quantitativ das Salz vom Schmp. 113°.

Wir versuchten daher, die Storaxsäure sowohl in 50-procentigem Alkohol als auch 95-procentigem Alkohol mit Brucin zu verbinden, und erhielten so thatsächlich ausschliesslich das Salz vom Schmp.

113°, welches in seinen Eigenschaften, besonders in seinem Drehungsvermögen, mit dem aus synthetischer Säure übereinstimmt.

Als wir nun das so erhaltene Salz in der Kälte zersetzten und die abgeschiedene Säure in Aether lösten, zeigte es sich, dass die Säure viel leichter löslich ist, als die angewandte Storaxsäure, und beim Verdunsten des Aethers hinterblieb thatsächlich β -Säure.

Damit ist gezeigt, dass den beiden Brucinsalzen vom Schmp. 135° und 113° zwei verschiedene Zimmtsäuren zu Grunde liegen, die jedoch sehr leicht in einander übergehen. In ihren Salzen mit Brucin jedoch sind dieselben beständig. Durch Erhitzen mit Alkohol gelang es nur einige Mal, aus dem Salz vom Schmp. 113° Salz vom Schmp. 135° zu erhalten, aber nie umgekehrt.

Aus dem Mitgetheilten wird der Leser leicht ersehen, warum es Hrn. Marckwald¹⁾ nicht gelungen ist, weder aus der synthetischen Säure, noch aus der Storaxsäure das Salz vom Schmp. 135° zu erhalten. Er hat sich nicht an die in unserer ersten Mittheilung²⁾ gegebene Vorschrift gehalten, welche die Verwendung von absolutem Alkohol verlangt. Gleichzeitig zeigen unsere Versuche, dass man dieses neue und merkwürdige Isomeriegebiet nicht mit einigen kleinen Versuchen erfassen kann, und ich möchte daher an die Fachgenossen die freundliche, aber, wie ich glaube, wohl berechtigte Bitte richten, mir zunächst die vollständige Erledigung der Untersuchung der von mir aufgefundenen Isomerie bei den Zimmtsäuren zu überlassen.

Ueber die Umwandlungen der Zimmtsäuren.

Wie schon hervorgehoben, unterscheiden sich synthetische Zimmtsäure und Storaxzimmtsäure in augenfälliger Weise dadurch von einander, dass die Letztere aus ätherischer Lösung in grossen, dicken Tafeln mit wohlausgebildeten Flächen krystallisirt, während erstere nur ganz dünne, meist etwas gekrümmte Lamellen ergiebt.

Von grösstem Interesse ist nun das Verhalten der beiden Säuren bei Anwendung von 75-procentigem Alkohol als Lösungsmittel.

Löst man synthetische Zimmtsäure in 75-procentigem Alkohol und lässt erkalten, so erhält man einen dicken Krystallbrei, welcher, wie die Betrachtung mit der Lupe zeigt, aus äusserst feinen, gebogenen Nadelchen der β -Zimmtsäure besteht; hier und da sieht man an der Oberfläche des Krystallkuchens einige besser ausgebildete Krystalle der α -Säure abgeschieden. Bleibt die ganze Krystallisation mehrere Tage stehen, so sieht man allmählich eine vollständige Veränderung vor sich gehen, indem die Krystalle der β -Säure verschwinden, bis

¹⁾ Diese Berichte 39, 1176 [1906].

²⁾ Diese Berichte 38, 3500, 4. Absatz [1905].

zuletzt, nach 6–8 Tagen, nur mehr die dünnen Blättchen der synthetischen α -Zimmtsäure vorhanden sind.

Saugt man dagegen die erste Ausscheidung der β -Säure gleich ab und dampft die Mutterlauge ein, nimmt dann den Rückstand wieder in wenig 75-procentigem Alkohol auf, so scheidet sich zuerst wieder β -Säure ab, die nach vieltägigem Stehen, viel langsamer als vorher, zum grössten Theil in wohlausgebildete Tafeln der α -Säure übergeht, welche sich äusserlich kaum mehr von der Storaxsäure unterscheiden und aus Aether leicht in grossen Tafeln erhalten werden können.

Löst man die vorher abgesaugte β -Säure ebenfalls wieder in 75-procentigem Alkohol, so scheidet sich zuerst wieder β -Säure ab, die dann sehr rasch in die typischen Krystalle der synthetischen α -Säure übergeht.

Man sieht aus diesem Versuch sehr deutlich, dass sich durch dieses Verfahren eine Trennung der die synthetische Zimmtsäure bildenden Bestandtheile herbeiführen lassen muss. Die Versuche werden fortgesetzt.

Löst man in derselben Weise Storax- α -Säure in 75-procentigem Alkohol, so erhält man beim Erkalten ebenfalls eine Ausscheidung von β -Säure. Doch sind hier die Einzelkrystalle etwas grösser. Auch hier sieht man häufig neben den β -Krystallen einige α -Krystalle. Diese Letzteren können zum Verschwinden gebracht werden durch erneutes Lösen in der Wärme.

Zum Unterschied von dem Krystallkuchen der synthetischen β -Säure bleibt die β -Säure aus Storax sehr viel länger unverändert. Erst nach etwa 14 Tagen ist die grösste Menge der β -Säure verschwunden. An ihrer Stelle finden sich, ganz abweichend von dem Versuch mit synthetischer Säure, derbe, schlecht ausgebildete Krystalle, welche nach der Untersuchung von Hrn. Dr. Fock gleichfalls α -Säure vorstellen.

Weiter zeigte es sich, wie schon erwähnt, dass die α -Zimmtsäure aus Storax durch Lösen in möglichst wenig heissem Aether und Zusatz von Petroläther in die messbaren Krystalle der β -Säure verwandelt werden kann. Auch hier kann es eintreten, dass sich zuerst noch α - und β -Säure neben einander ausscheiden. Löst man dann aber in der Hitze noch einmal, so erhält man reine β -Säure.

Unter denselben Bedingungen geht auch die synthetische Säure in β -Säure über, doch unterscheidet sich die so erhaltene β -Säure von der aus Storax dadurch, dass die Krystalle sehr klein sind und nicht in messbarer Form erhalten werden können.

Löst man die so zu erhaltenden β -Säuren in Aether, so scheidet sich dieselbe unverändert aus dem Aether wieder aus. Bei wieder-

holter Krystallisation aus Aether findet dann allmählich wieder Uebergang in die α -Säure statt.

Um das Verhalten der Storax- α -Säure gegenüber von Alkohol verschiedenen Wassergehalts kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt.

Löst man die Säure in absolutem Alkohol in der Wärme und kühlt ab, so krystallisirt reine α -Säure.

Aus 95-proc. Alkohol erhält man zuerst ein Gemisch von β - und α -Säure. Die β -Säure geht aber nach kurzem Stehen in α -Säure über. Aus 90-proc. Alkohol erhält man nur β -Säure, die aber sehr rasch in α -Säure übergeht.

Auch beim Erhitzen der α -Säure über den Schmelzpunkt findet Umwandlung in β -Säure statt.

Man sieht daraus, dass der Uebergang der α -Säure in β -Säure offenbar Hand in Hand geht mit der Zufuhr von Wärme.

Da nun das Salz vom Schmp. 113° aus Storaxsäure bei der Zersetzung diejenige β -Säure giebt, welche der Storaxsäure entspricht, haben wir auch Salz 113° aus synthetischer Säure zerlegt und erhielten dabei gleichfalls β -Säure, die bei der Krystallisation aus Aether der aus Storaxsäure sehr nahe kommt, sodass es wahrscheinlich ist, dass durch die Behandlung mit Brucin der Antheil der synthetischen Zimmtsäure, der nicht Storaxsäure ist, bei der Salzbildung in Storaxsäure verwandelt wird, resp. in deren Salze vom Schmp. 113° resp. 135° .

Zum Schlusse mag erwähnt werden, dass wir eine Reihe mühsamer Versuche angestellt haben, um die Frage zu prüfen, ob das verschiedene Verhalten der synthetischen und der Storaxsäure durch eine hartnäckig der synthetischen Säure anhaftende, nicht isomere Verunreinigung erklärt werden könne, ohne jedoch einen Anhaltspunkt für eine solche Annahme zu erhalten.

Wir haben auch synthetische Säure mit Hülfe von natürlichem Benzaldehyd dargestellt, erhielten aber dabei lediglich Zimmtsäure von den Eigenschaften der synthetischen Säure.

Von Interesse sind noch die Versuche, aus Storaxsäure direct optisch-active Verbindungen zu erhalten. Die Säure und Ester ergaben inactive Additionsproducte, während das Brucinsalz vom Schmp. 135° direct optisch-actives Dibromid lieferte.

Wir hoffen, auf diesem Wege sowie durch Anwendung verschiedener activer Basen weiteren Aufschluss über die hier vorliegenden Isomerieverhältnisse zu erhalten.

Von theoretischen Erörterungen sehe ich vorläufig ab und möchte nur die bisher festgestellten Resultate über isomere Zimmtsäuren zusammenfassen.

Es existiren sechs sowohl krystallographisch, als auch sonst verschiedene Zimmtsäuren, nämlich:

1. Isozimmtsäure von Erlenmeyer sen., Schmp. 37—38°.
2. Allozimmtsäure, Schmp. 68°.
3. Isozimmtsäure von Liebermann, Schmp. 59°.
4. Triklone Zimmtsäure, Schmp. 80°.
5. α Zimmtsäure aus Storax, Schmp. 134—135°.
6. β -Zimmtsäure aus Storax, Schmp. 132—133°.

Dazu kommen noch die Isozimmtsäure aus dem leichter löslichen Brucinsalz, welche sich nur wenig in der Krystallform von der Liebermann'schen Säure unterscheidet, und die synthetische Säure, deren Verschiedenheit von der Storaxsäure sowohl bei der Krystallisation, als bei der Salzbildung mit Brucin deutlich in Erscheinung tritt.

Strassburg i. Els. Chemisches Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

242. Alexis Finkelstein: Die Dissociation des Baryumcarbonats.

(Eingegangen am 10. April 1906.)

Die Spaltung des Baryumcarbonats in Oxyd und Kohlensäure wurde zuerst von Abich¹⁾ beschrieben. Eine quantitative Messung führte Isambert²⁾ aus. Er erhitzte Baryumcarbonat in einem kohlenstoffsaurefreien Gasstrom und bestimmte die Menge Kohlensäure, die ein Liter beim Ueberleiten aufnahm. Die Temperatur war die des schmelzenden Kupfers; die Dissociationsspannung ergab sich zu 22 mm. In neuerer Zeit haben mehrere Forscher versucht, zu ausgedehnteren und genaueren Messungen zu gelangen³⁾, aber ihre Bemühungen scheiterten an den experimentellen Schwierigkeiten des Problems: einerseits ist die Versuchstemperatur sehr hoch, andererseits greift Baryt in der Hitze jedes Gefässmaterial an.

Bei meinen eignen Versuchen bediente ich mich der Methode von Isambert, da ein zuverlässiges Vacuum bei dieser Temperatur fast ein Ding der Unmöglichkeit ist. Die Ausdehnungscoefficienten von Luft und Kohlensäure stimmen soweit überein, dass es erlaubt ist,

¹⁾ Abich, Pogg. Ann. 26, 314 [1831].

²⁾ Isambert, Compt. rend. 86, 332 [1878].

³⁾ Herzfeld und Stiepel, Zeitschr. d. Vereins für Rübenzuckerindustrie 1898, 830. — Brill, Zeitschr. für anorgan. Chem. 45, 275 [1905]. — Pott, Dissertation, Freiburg 1905.