

72. E. Erlenmeyer jun.: Trennung der synthetischen Zimtsäure in ihre isomeren Komponenten und ihre Wiedervereingung zu synthetischer Zimtsäure.

(Mitbearbeitet von O. Herz.)

[Mitteilung aus der Kaiserlichen Biologischen Anstalt zu Dahlem.]

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

Die experimentelle Bearbeitung der Frage, wodurch die immerhin beträchtliche Verschiedenheit zwischen synthetischer Zimtsäure und natürlicher Storaxzimtsäure bedingt sei, gestaltet sich hauptsächlich deshalb sehr schwierig, weil dabei die gewöhnlich angewandten chemischen Untersuchungsmethoden nicht ausreichen.

Begnügt man sich damit, beide Säuren aus Wasser zu krystallisieren und die Schmelzpunkte zu bestimmen, so wird man keinen so wesentlichen Unterschied wahrnehmen, daß die Annahme einer prinzipiellen Verschiedenheit berechtigt erscheine.

Ganz anders aber, wenn man die beiden Säuren in Äther löst und diese Lösungen langsam verdunsten läßt.

Aus der ätherischen Lösung der Storaxsäure erhält man so ohne Mühe wasserklare, dicke, gut ausgebildete Krystalle, welche mehrere Zentimeter groß und über 2 mm dick werden können (Fig. 1 in der beigefteten Tafel); aus der ätherischen Lösung der reinen synthetischen Zimtsäure dagegen krystallisieren unter genau den gleichen Bedingungen Aggregate von über einander geschichteten, mit einander verwachsenen, äußerst dünnen Lamellen, welche meist keine geradlinigen Umgrenzungslinien erkennen lassen (Fig. 2).

Außer der Verschiedenheit in der Art der Krystallisation sind aber auch noch in anderer Hinsicht deutlich Unterschiede zwischen beiden Säuren bemerkbar. So fällt besonders die Verschiedenheit in der Löslichkeit auf. Die synthetische Säure löst sich in Äther und anderen Lösungsmitteln leichter als die Storaxsäure. Auch die Schmelzpunkte sind deutlich und konstant verschieden. An demselben Thermometer beobachtet, schmilzt die synthetische Säure bei 132—133°, die Storaxsäure bei 134—135°.

Auf das verschiedene Verhalten bei der Krystallisation habe ich bereits mehrfach hingewiesen¹⁾ und damals erwähnt, daß der Firma C. A. F. Kahlbaum dieser Unterschied zwischen beiden Säuren über 30 Jahre bekannt war.

Neuerdings fand ich, daß vor mir auch Weyer²⁾ das verschiedene Krystallisationsvermögen der beiden Säuren beobachtet hat. Da

¹⁾ Diese Berichte 38, 3891 [1905]; 39, 287 [1906]; 40, 654 [1907].

²⁾ Ann. d. Chem. 271, 73.

der auffallende Unterschied der beiden Säuren bei der Krystallisation aus Äther konstant bleibt und sich nicht durch öfteres Umkristallisieren beseitigen läßt, und da sich mit Hilfe der Äther-Krystallisation beide Säuren erkennen und leicht unterscheiden lassen, so ergab sich die Aufgabe, die Ursache der beobachteten Verschiedenheit zu ermitteln.

Nach meinen früheren Beobachtungen gelingt es, durch fraktionierte Krystallisation aus der synthetischen Säure Storaxsäure-Krystalle herauszuarbeiten.

Daher stellt die synthetische Zimtsäure ein einheitlich krystallisierendes Gemisch von Storaxzimtsäure und einer zweiten, bisher unbekannt gebliebenen Säure vor.

Diese noch unbekannte Säure kann entweder eine andere Zusammensetzung als die Zimtsäure besitzen, alsdaun liegt eine Verunreinigung vor, oder sie ist isomer mit Zimtsäure, in diesem Falle kann es sich nur um eine neue Art von Isomerie handeln.

Das Verhalten der synthetischen Zimtsäure bei der fraktionsierten Krystallisation läßt erkennen, daß sie neben der Storaxsäure eine ziemlich große Menge der noch unbekannten Säure enthalten muß, da der Charakter der synthetischen Zimtsäure nur sehr allmählich sich ändert. Eine größere Menge nicht isomerer Beimengung mußte sich aber bei der Analyse bemerkbar machen.

Die Analyse der synthetischen Säure lieferte jedoch die folgenden Werte:

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.97, H 5.40.
Gef. » 72.60, 73.17, » 5.74, 5.59,

und ergibt somit keinen Anhaltspunkt dafür, daß die Begleitsäure eine andere Zusammensetzung wie die Zimtsäure besitzt.

Trotzdem schien es angezeigt, vor den Trennungsversuchen an der synthetischen Zimtsäure den experimentellen Nachweis zu liefern, daß keine für diesen Fall in Betracht kommende, nicht isomere Säure für die Verschiedenheit von Storaxsäure und synthetischen Säure verantwortlich gemacht werden kann.

Als nicht isomere Beimengung kommt in erster Linie Benzoesäure in Betracht, die bei der Synthese, aus dem Benzaldehyd gebildet, mit der Zimtsäure zur Ausscheidung gelangen könnte.

Das Vorhandensein von Benzoesäure in der synthetischen Zimtsäure ist zwar schon in der letzten Abhandlung¹⁾ ausgeschlossen worden. Neuerdings wurden noch die von Kachler²⁾ angegebenen Mischungen von Benzoesäure und Storaxzimtsäure hergestellt und aus Äther krystallisiert. Es zeigte sich, daß sich die Storaxsäure selbst bei

¹⁾ Diese Berichte 40, 661 [1907].

²⁾ Diese Berichte 2, 512 [1868].

großem Überschuß von Benzoësäure isoliert in den charakteristischen Krystallen abscheidet. Keine der Mischungen ließ bei der Ausscheidung aus Äther nur eine entfernte Ähnlichkeit mit der synthetischen Zimtsäure erkennen.

Auch eine Beimengung von Thienylacrylsäure oder von halogen- oder stickstoffhaltigen Säuren, an deren Anwesenheit bei der Verwendung von künstlichem Benzaldehyd bei der Synthese gedacht werden könnte, fällt außer Betracht, da man bei Benutzung von natürlichen, blausäurefreiem Benzaldehyd der Firma Schimmel & Co., welcher frei von Schwefel, Halogen und Stickstoff ist, gleichfalls Zimtsäure von synthetischem Charakter erhält.

Auch die eventuelle Beimengung von alkyl- und methoxylsubstituierten Zimtsäuren wurde durch besondere Versuche ausgeschlossen.

Durch diese Versuche ist also zunächst auf indirektem Wege der Beweis geliefert, daß die neben Storaxsäure in der synthetischen Zimtsäure enthaltene Säure mit der Storaxsäure isomer ist.

Daß die aus dieser Säure durch Erhitzen leicht erhältliche, früher¹⁾ bereits beschriebene isomere Storax- β -zimtsäure (Fig. 3) nicht der zweite Bestandteil der synthetischen Zimtsäure sein kann, geht daraus hervor, daß Storax- α - und β -zimtsäure keine Mischkrystalle zu geben vermögen, vielmehr krystallisieren beide stets neben einander aus (Fig. 4). Bei längerem Stehen mit dem Lösungsmittel geht schließlich alle β -Säure in Storax- α -säure über.

Nach Ansicht von Hrn. Privatdozent Dr. Fock ist die β -Zimtsäure als eine selbständige, labile Isomere zu betrachten.

Für das Vorliegen von Isomerie spricht auch der Unterschied von Storax- α - und Storax- β -zimtsäure in der Löslichkeit. Unter den gleichen Bedingungen gebraucht 1 Tl. der ersteren 16.67 Tle. 75-proz. Alkohol, während letztere nur 11.31 Tle. bedarf.

Die synthetische Zimtsäure hat also ihren von der Storaxsäure abweichenden Charakter, welcher am auffälligsten bei der Krystallisation der Säure aus Äther in die Erscheinung tritt, der Beimengung einer neuen isomeren Zimtsäure zu verdanken, und es handelte sich in der Folge darum, durch Trennung diese isomere Säure abzuscheiden, ihre Isomerie durch die Analyse festzustellen und durch Mischung mit Storaxsäure die synthetische Zimtsäure zurück zu erhalten.

Über die Trennung der synthetischen Zimtsäure in ihre Komponenten.

In der letzten Abhandlung²⁾ habe ich eine Methode der fraktionsierten Krystallisation aus 75-proz. Alkohol mitgeteilt, mit Hilfe deren

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1580 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 661 [1907].

es gelang, die synthetische Zimtsäure in Storaxsäure und eine neue, schlechter krystallisierende, leicht lösliche, isomere Säure vom Schmp. 121° zu zerlegen, die ich als Heterozimtsäure bezeichnen will.

Die weiter angestellten Versuche lehrten aber, daß diese Methode nicht geeignet ist für die Gewinnung größerer Mengen der Heterozimtsäure. Es war daher notwendig, eine bessere Methode zur Abscheidung dieser Säure aus der synthetischen Zimtsäure aufzusuchen.

Da die aus synthetischer Zimtsäure durch Krystallisation abgeschiedene Heterozimtsäure einen wesentlich tiefer liegenden Schmelzpunkt als die Storaxsäure besitzt, vermutete ich, daß auch die Siedepunkte der Ester der in der synthetischen Zimtsäure enthaltenen Säuren verschieden sein könnten. Bestätigte sich diese Folgerung, so mußte es möglich sein, den synthetischen Zimtester durch Destillation zu trennen, allerdings unter der Voraussetzung, daß während der Destillation nicht gleichzeitig Umwandlungen stattfinden.

Um das Verhalten der Äthylester der Storaxsäure und der synthetischen Zimtsäure bei der Destillation kennen zu lernen, haben wir beide Säuren unter gleichen Bedingungen verestert und die Ester nach Befreiung von unveränderter Zimtsäure der Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei wurde die überaus interessante und wichtige Beobachtung gemacht, daß sich die beiden verschieden riechenden Ester leicht durch die Destillation unterscheiden lassen.

Der Äthylester der Storaxsäure geht bei 20 mm Druck von 148—151° über, ohne viel Rückstand zu hinterlassen, während der Ester der synthetischen Säure, mit demselben Thermometer gemessen, bei 20 mm Druck von 152—165° übergeht unter Hinterlassung eines recht beträchtlichen Rückstandes.

Der Storax-Ester verhält sich also bei der Destillation wie eine einheitliche Verbindung, während sich der synthetische Ester als ein Gemisch, welches durch Fraktionierung trennbar sein muß, zu erkennen gibt.

Nach dieser Erfahrung wurde synthetischer Ester einer sorgfältigen fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die zuerst gewonnenen Fraktionen, die etwa gleiche Teile ausmachten, wurden jede für sich noch in fünf Fraktionen zerlegt.

Aus den niedrigst siedenden Anteilen wurde durch Verseifung Zimtsäure erhalten, welche aus Äther die schön ausgebildeten, dicke-tafligen Storaxzimtsäure-Krystalle lieferte. Die aus den höchst siedenden Fraktionen und dem Rückstand erhaltene Säure besaß den früher für die Heterozimtsäure angegebenen niedrigen Schmp. 128° und zeigte auch sonst vollständige Übereinstimmung mit der durch Krystallisation abgeschiedenen Heterozimtsäure. Diese Trennung des

synthetischen Esters durch fraktionierte Destillation im Vakuum wurde sehr häufig mit gleichem Resultat wiederholt.

Die Untersuchung der so erhaltenen Heterozimtsäure hat ergeben, daß sie ebenso wie die Storaxsäure in einer α - und einer β -Form existiert, die sich in ähnlicher Weise, wie die beiden Modifikationen der Storaxsäure gegenseitig in einander verwandeln lassen und sich auch häufig neben einander ausscheiden.

In ihrer β -Form unterscheidet sich die Heterozimtsäure so auffallend von allen bisher untersuchten Zimtsäuren, daß es angezeigt war, von ihr die weitere Untersuchung ausgehen zu lassen.

Als bestes Ausgangsmaterial zu ihrer Gewinnung erweist sich der bei der Destillation verbleibende Rückstand. Da aber die käufliche synthetische Zimtsäure nicht ganz chlorfrei ist und in dem von ihr aus gewonnenen Rückstand die chlorhaltigen Bestandteile, auf die später zurück zu kommen ist, angereichert werden, wurde zur Gewinnung größerer Mengen des höchst siedenden Hetero- β -zimtesters, aus natürlichem blausäure- und chlorfreiem Benzaldehyd der Firma Schimmel & Co oder auch von künstlichem chlorfreiem Benzaldehyd derselben Firma synthetische Zimtsäure dargestellt, diese nach der Prüfung auf ihren synthetischen Charakter verestert und der gewonnene Ester mit Anschützchem Thermometer (Quecksilber ganz im Dampf) bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die Destillation beginnt bei 268° . Bei 269° geht die größte Menge über, ein weiterer Teil bis 271° .

Was bei 271° nicht übergegangen ist, wird als Rückstand betrachtet. Er beträgt etwa 10—20% der Gesamtmenge. Im Vakuum läßt er sich destillieren, dagegen ist es nicht vorteilhaft, wie später gezeigt wird, ihn bei gewöhnlichem Druck überzutreiben. Die Hauptmenge des destillierten Esters gibt bei der Verseifung Zimtsäure, die noch nicht frei von Heterozimtsäure ist.

Hetero- β -zimtsäure.

Zur Darstellung der freien Hetero- β -zimtsäure wird der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge von 20% in der Kälte verseift. Kurz nach dem Vermischen mit der Kalilösung beginnt die Ausscheidung eines schwer löslichen krystallinischen Kaliumsalzes. Nach mehrstündigem Stehen ist der Gefäßinhalt erstarrt. Man verdünnt mit Alkohol, saugt das gebildete Kaliumsalz ab und wäscht so lange mit Alkohol nach, bis er nur noch wenig gefärbt abfließt. Auf diese Weise gelingt es, das Salz von allen färbenden und indifferenten Verunreinigungen zu trennen.

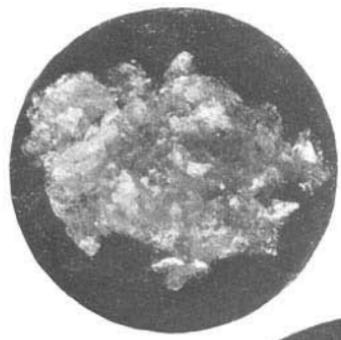


Fig. 2.

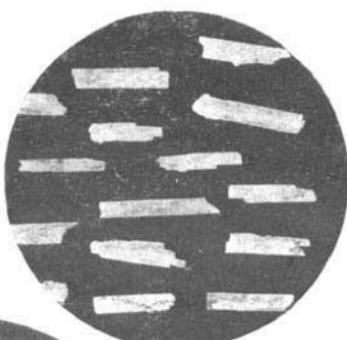


Fig. 1.

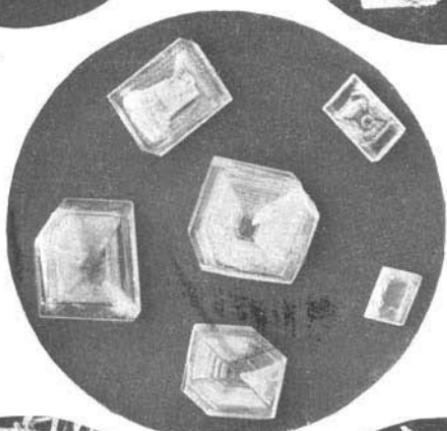


Fig. 3.



Fig. 4.

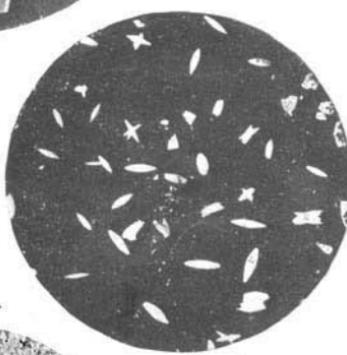


Fig. 5.

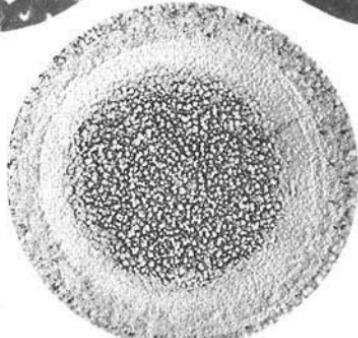


Fig. 6.

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes fällt die Hetero- β -zimtsäure als amorpher Niederschlag aus. Die ausgefällte Säure löst sich unter Verbreitung eines eigenartigen Geruchs, der ganz verschieden ist von dem angenehmen aromatischen Geruch der Storaxsäure bis auf eine minimale Verunreinigung in heißem Wasser. Die heiß filtrierte Lösung trübt sich zum Unterschied von den heißen, wäßrigen Lösungen der synthetischen Säure und der Storaxsäure, beim Erkalten zuerst ölig, sodann scheidet sich die Säure als ein kreideähnlicher Niederschlag ab. Beim Betrachten mit einer scharfen Lupe erkennt man jedoch, daß derselbe aus äußerst feinen, fast kreisrund gebogenen Nadelchen, die keine spiegelnden Flächen zeigen, besteht. Durch ihre Krümmung erinnern sie an die Storax- β -säure.

Nach dem Trocknen stellt die Säure ein glanzloses, leichtes, kreidiges Pulver vom Schmelzpunkt 128° dar.

Eine öfter aus Wasser krystallisierte Probe, die sich in ihrem Charakter nicht geändert hatte, wurde der Analyse unterworfen.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.97, H 5.40.

Gef. » 72.81, » 5.60.

Auch eine große Reihe von Titrationen und Analysen des Silbersalzes bestätigten die Formel $C_9H_8O_2$.

Wie alle Zimtsäuren gibt auch die hier vorliegende Säure bei der Oxydation mit Permanganat Benzaldehyd.

Die auffallende Verschiedenheit der kreidigen Hetero- β -zimtsäure von alleu bisher untersuchten Zimtsäuren tritt besonders charakteristisch beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in die Erscheinung (Fig. 5.). Während die anderen Zimtsäuren sich aus Äther in glänzenden Krystallen oder Krystallaggregaten abscheiden, bilden sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung der Hetero- β -säure, wenn sie frei ist von Hetero- α -säure, weiße, kreidige Warzen, welche, wenn die Lösung konzentriert genug war, auf Boden und Wand des Becher-glasses zu einem harten, porzellanartigen Überzug zusammenwachsen. Die dünnsten Stellen desselben pflegen sich nach längerem Stehen unter Krümmung von der Wand des Gefäßes abzulösen.

Die Hetero- β -zimtsäure ist nicht nur in Wasser und Äther, sondern auch in Ligroin sehr viel löslicher als Storaxsäure oder synthetische Säure.

Auch aus heißem Ligroin scheiden sich kugelig geformte, weiße Warzen von kreidigem Charakter ab. Die Ausscheidung läßt besonders an den dünnen Stellen an der Gefäßwand, wie dies bei amorphen Körpern zu beobachten ist, bei durchfallendem Licht einen gelblich braunen, bei auffallendem Licht einen bläulichen Farbenton erkennen.

In 75-prozentigem Alkohol ist die Hetero- β -zimtsäure bei gewöhnlicher Temperatur über doppelt so löslich als Storax- α -säure. 1 Teil Storaxsäure löst sich in 16.67, 1 Teil Hetero- β -zimtsäure in 7.0 bis 7.30 Teilen. In Wasser löst sich bei 18° 1 Teil Heterosäure in 1646 Teilen.

Nach diesen Beobachtungen ist kein Zweifel mehr möglich, daß die Hetero- β -zimtsäure eine neue Isomere der Formel C₉H₈O₂ ist. Wenn man bei der synthetischen Zimtsäure noch vermuten konnte, daß ihre von der Storaxsäure abweichenden Eigenschaften durch eine minimale Beimengung einer nicht isomeren Säure, welche bei der Analyse nicht zum Ausdruck kommt, bedingt sei, fällt eine solche Annahme bei der Hetero- β -zimtsäure außer Betracht, da sie aus den höchst siedenden Anteilen des synthetischen Esters gewonnen wurde, welche die eventuell vorhandenen, nicht isomeren Säureester angereichert enthalten mußten, so daß sich bei der Analyse der durch Verseifung gewonnenen Säuren das Vorhandensein nicht isomerer Begleitsäuren hätte bemerkbar machen müssen.

Vorgreifend sei erwähnt, daß es uns schließlich gelungen ist, wie später beschrieben wird, Storax- α -zimtsäure in die kreidige Hetero- β -zimtsäure umzuwandeln, wodurch endgültig der Beweis geliefert ist, daß es sich nicht um Verunreinigung, sondern um Isomerie handelt.

Bevor die Heterozimtsäure aus der mit Hilfe von natürlichem Benzaldehyd dargestellten synthetischen Zimtsäure gewonnen worden war, hatte ich die Firma C. A. F. Kahlbaum gebeten, für mich eine größere Menge synthetischer Zimtester der Destillation zu unterwerfen und mir die dabei erzielten, höchst siedenden Rückstände zur Verfügung zu stellen. Die Firma entsprach in liebenswürdigster Weise meiner Bitte — wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche — und übersandte mir 267 g Rückstand.

Die daraus durch Verseifung gewonnene Hetero- β -zimtsäure enthält reichliche Mengen chlorhaltiger Säuren, welche aber in Wasser fast unlöslich sind und durch häufiges Umkristallisieren aus heißem Wasser getrennt werden können.

Die gereinigte Säure zeigt denselben Schmp. 128° und die gleiche größere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln, wie die obige Hetero- β -zimtsäure und gab bei der Verbrennung:

C₉H₈O₂. Ber. C 72.97, H 5.41.

Gef. » 72.78, » 5.43.

Trotz der stimmenden Analyse lassen sich in dieser Heterozimtsäure noch geringe Mengen Chlor nachweisen, welche jedoch bei der sonstigen Übereinstimmung dieser Säure mit der chlorfreien Heterozimtsäure keinen merklichen Einfluß auf die Eigenschaften der Heterozimtsäure auszuüben imstande sind.

Hetero- α -zimtsäure.

Um zur Hetero- α -zimtsäure zu gelangen, geht man am besten von reiner Hetero- β -zimtsäure aus und läßt sich diese in Hetero- α -säure umwandeln.

Mein Vater¹⁾ hat bereits darauf hingewiesen, daß die von ihm zuerst dargestellte Isozimtsäure vom Schmp. 37° sich häufig direkt nach der Darstellung fast plötzlich in die Allozimtsäure verwandelt, während sie ein andermal große Beständigkeit besitzt und nach monatelanger Aufbewahrung unverändert ist.

Diese Beobachtungen konnte ich nicht nur in der Isozimtsäure-Reihe bestätigen, sondern fand ganz ähnliche inkonstante Verhältnisse in der Zimtsäure-Reihe wieder.

So geht die Storax- α -säure, wie schon früher berichtet, beim Erhitzen mit 75-proz. Alkohol einigermaßen glatt in die Storax- β -säure über; auch beim Erhitzen der ätherischen Lösung der Storax- α -säure gelingt es sehr oft, Storax- β -säure in größeren Krystallen zu erhalten. In anderen Fällen gelingt die Umwandlung aus noch unbekannten Gründen selbst bei öfterer Wiederholung nicht.

Die Storax- β -säure hinwiederum geht bei Gegenwart von Äther oder absolutem Alkohol meist sehr rasch in Storax- α -säure zurück. In anderen Fällen bleibt sie wochenlang bestehen, und man hat Mühe, die Rückverwandlung zu erzwingen. Wie es scheint, spielt auch bei diesen Umwandlungen die Belichtung eine wichtige Rolle, die aber noch der Aufklärung bedarf.

Nach diesen Erfahrungen war ich daher nicht sonderlich überrascht, denselben Eigentümlichkeiten bei den beiden Heterozimtsäuren zu begegnen.

Beim Eindampfen einer Hetero- β -zimtsäure enthaltenden wäßrigen Mutterlauge auf dem Wasserbad beobachtete ich zuerst, daß die vorher kreidige Hetero- β -zimtsäure sich in glänzende Krystallflitterchen von außerordentlicher Dünne verwandelte, welche bei erneuter Lösung in siedendem Wasser in die kreidige β -Form zurückgingen.

Bei der Verarbeitung von Hetero- β -säure im Sommer wurden bei der Abscheidung der vorher einheitlich kreidigen Säure aus Äther neben der glanzlosen kreidigen β -Säure, die sich in Krusten abgesetzt hatte, glänzende Krystalle von ganz anderem Habitus, als dem der synthetischen Zimtsäure erhalten. Ein andermal wandelte sich alle Hetero- β -säure, in die glänzende Hetero- α -säure um.

Wie erwähnt, erhält man auch aus heißem Ligroin die Hetero- β -säure in kreidiger Form; es hat sich aber gezeigt, daß, wenn man die Säure mit dem Ligroin stehen läßt oder öfter wieder löst, eine

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 1 [1895].

Umwandlung der amorphen kreidigen Säure in die glänzenden Blättchen oder besser Krystallflitter der Hetero- α -säure eintritt.

Diese haben entweder gar keine geradlinige Umgrenzung, oder sie zeigen die Form von zackig begrenzten, sehr spitz zulaufenden Rauten oder die von Wetzsteinen, indem sie nur zwei abgerundete Begrenzungsfächen besitzen (Fig. 6).

Welche Bedingungen zur Umwandlung der β -Säure in die α -Säure notwendig und hinreichend sind, ließ sich bis jetzt auch in diesem Falle nicht mit Sicherheit ermitteln.

So viel ist aber sicher, daß die Hetero- β -zimtsäure weniger zur Umwandlung neigt, als die Storax- β -säure. Infolgedessen gelingt es auch fast immer, die Hetero- α -zimtsäure durch einmaliges erneutes Lösen in siedendem Wasser oder siedendem Äther wieder in die kreidige β -Säure zu verwandeln.

Der Schmelzpunkt der Hetero- α -säure liegt etwas höher als der der β -Säure nämlich bei 130—131°.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.97, H 5.40.
Gef. » 72.62, » 5.42.

Die Löslichkeit ist etwas geringer, als die der Hetero- β -zimtsäure, aber beträchtlich größer, als die der Storax- α -zimtsäure. Nach 4 Bestimmungen gebraucht 1 Teil Säure bei gewöhnlicher Temperatur zwischen 9.40—9.54 Teilen 75-proz. Alkohol zur Lösung.

Über die Wiedervereinigung von Hetero- α -zimtsäure und Storax- α -zimtsäure zu synthetischer Zimtsäure.

Die Beobachtungen, welche bei der großen Reihe von Versuchen gemacht wurden, machten es sehr wahrscheinlich, daß die Hetero-zimtsäure in ihrer α -Modifikation in der synthetischen Zimtsäure enthalten ist, und die β -Form erst bei der Trennung durch Umwandlung entsteht.

Unter dieser Voraussetzung mußte es gelingen, durch Mischung von Storax- α -säure und Hetero- α -säure zur synthetischen Zimtsäure zurück zu gelangen.

Es wurden daher die folgenden Mischungen hergestellt und aus Äther krystallisiert:

1. 0.1 g Hetero- α -säure auf 0.9 g Storax- α -säure
2. 0.2 » » » 0.8 » »
3. 0.3 » » » 0.7 » »
4. 0.4 » » » 0.6 » »
5. 0.5 » » » 0.5 » »
6. 0.6 » » » 0.4 » »
7. 0.7 » » » 0.3 » »
8. 0.8 » » » 0.2 » »
9. 0.9 » » » 0.1 » »

Die Resultate dieser Mischungsversuche sind überraschend.

Mischung 1 liefert eine Krystallisation, die sich wenig von reiner Storax- α -säure unterscheidet. Bei Mischung 2 erscheinen die geradlinig, nach Art der Storaxkrystalle umgrenzten Krystalle viel dünner und nehmen an Ausdehnung im Verhältnis zur Dicke wesentlich zu. Auch bei 3 und 4 sind die Krystalle noch geradlinig umgrenzt, zeigen aber bei abnehmender Dicke eine auffallend zunehmende Ausdehnung in der Größe, gleichzeitig sieht man, daß mit der Zunahme der beigemischten Hetero- α -säure auch die Steighöhe der Flüssigkeit zunimmt und an den höchsten Stellen der von ausgeschiedener Substanz bedeckten Gefäßwand treten die charakteristischen rauhreifähnlichen Efflorescenzen auf, die auch beim Verdunsten der ätherischen Lösungen von synthetischer Säure beobachtet werden. Bei 5 ist alle geradlinige Umgrenzung verschwunden. Die ausgeschiedene Krystallisation ist von der der synthetischen Zimtsäure nicht mehr zu unterscheiden.

Bei 6, 7, 8, 9 scheidet sich ein Teil der Substanz immer höher an der Gefäßwand ab. Bei 9 betrug die höchste Höhe der emporgestiegenen Substanz 9 cm, während sie bei 5 4.5 cm und bei 1 nur 1.5 cm betrug.

Die am Boden des Becherglases abgeschiedenen, nicht geradlinig umgrenzten Krystalle wachsen bei 6—9 mehr in die Länge und werden gleichzeitig schnäler.

Daß bei den neben einander ausgeführten Versuchen Bechergläser derselben Größe verwendet wurden, braucht wohl nicht besonders betont zu werden.

Die vorstehend beschriebenen Mischungsversuche beweisen also, daß die synthetische Zimtsäure ein einheitlich krystallisierendes Gemisch von etwa gleichen Teilen Storax- α -säure und Hetero- α -säure ist, welches durch Krystallisation nur sehr schwer getrennt werden kann, da die beiden Komponenten offenbar eine molekulare Anziehung auf einander ausüben¹⁾.

Ferner zeigen sie, daß die beiden Säuren in jedem Verhältnis Mischkrystalle bilden, deren Verschiedenheit zwar wahrgenommen werden kann, die sich jedoch nicht so beschreiben läßt, daß man nach der Beschreibung das Vorliegen einer bestimmten Mischung feststellen könnte.

Aus der Verschiedenheit der beiden in der synthetischen Zimtsäure enthaltenen isomeren Säuren und aus der Tatsache, daß keine

¹⁾ Daß bei diesem Mischungsverhältnis die synthetische Zimtsäure auch das Krystallisationsvermögen der Storaxsäure beeinflußt, ist selbstverständlich, so ist ein Gemisch von gleichen Teilen synthetischer Säure und Storaxsäure gleich dem Gemisch von 25 Teilen Heterosäure mit 75 Teilen Storaxsäure.

derselben optisch aktiv ist, ergibt sich, daß die Isomerie beider Säuren keine Spiegelbild-Isomerie sein kann.

Während die Mischungsversuche zu dem Ergebnis führten, daß in der synthetischen Zimtsäure die Komponenten zu etwa gleichen Teilen enthalten sind, ließen die Erfahrungen bei der Trennung des synthetischen Esters durch Destillation ein anderes Mischungsverhältnis vermuten.

Hierzu ist zu bemerken, daß die zuerst abdestillierten Anteile stets noch Gemische der beiden Säuren lieferten, und daß erst nach sehr oft wiederholter fraktionierter Destillation Fraktionen gewonnen werden konnten, die bei der Verseifung Storaxsäure ergaben. Ganz besonders aber sei hervorgehoben, daß, wie sich bei späteren Versuchen erst herausstellte, bei wiederholter Destillation der Estergemische neben der Trennung gleichzeitig eine allnähliche Umwandlung des Heterozimtsäureesters in Storaxzimtsäureester stattfindet.

Bei dieser Sachlage ist es naturgemäß unmöglich, durch die Destillation sicheren Aufschluß zu erhalten, in welchen Mengenverhältnissen die beiden Säuren in der synthetischen Säure enthalten sind.

Mischungsversuche von Hetero- β -zimtsäure mit Storax- α -säure.

Auch die Hetero- β -zimtsäure beeinflußt in Mischung mit Storax- α -zimtsäure deren Krystallisation, doch zeigen die durch bestimmte Mischung erhaltenen Krystallisationen kein konstantes Bild. Allem Anschein nach findet bei der gemeinschaftlichen Lösung von Hetero- β -zimtsäure und Storax- α -säure zum Teil eine Umwandlung der Hetero- β -säure in Hetero- α -säure statt, so daß man Krystallisationen von ganz verschiedenem Charakter erhalten kann. Auch können die einzelnen Mischungen durch wiederholtes Lösen in ihrem Charakter verändert werden. Sehr wahrscheinlich spielt auch hier die Belichtung eine Rolle.

Die bei diesen Mischungsversuchen gemachten Beobachtungen zwingen zu der Annahme, daß die Heterozimtsäure in ihrer α - und nicht etwa in ihrer β -Form in der synthetischen Zimtsäure enthalten ist, und daß sich diese erst bei dem Trennungsverfahren bildet.

Daß sich die Hetero- β -zimtsäure nicht mit Storax- α -zimtsäure zu einheitlichen Mischkrystallen vereinigt, so wie die beiden α -Säuren, ergab eine Reihe von Mischungen, bei denen sich unveränderte Hetero- β -säure in den charakteristischen kreidigen Krusten an der Becherglas-Wandung abgesetzt hatte, während die am Boden ausgeschiedene Mischung aus glänzenden Krystallaggregaten bestand.

Endlich beweisen die Mischungsversuche von Hetero- β -säure und Storax- α -säure, daß die Hetero- β -säure verschieden ist von Storax- β -säure, da diese überhaupt nicht imstande ist, die Krystallisation der Storax- α -säure zu beeinflussen.

Damit ist also der erste Teil der Aufgabe gelöst, durch Wegschaffung der Storaxsäure aus der synthetischen Zimtsäure den zweiten Bestandteil dieser Säure zu isolieren und von dieser Säure zu zeigen, daß sie mit der Storaxzimtsäure isomer ist, und daß sie in ihrer α -Form, zu etwa gleichen Teilen mit Storax- α -säure gemischt und aus Äther krystallisiert, eine Säure von dem Charakter der synthetischen Zimtsäure liefert.

Bei den ersten Trennungsversuchen wurde ich in dankenswerter Weise von Hrn. Dr. C. Barkow unterstützt.

73. E. Erlenmeyer jun.: Salzbildung und Additionsreaktionen der aus synthetischen Zimtsäuren gewonnenen isomeren Säuren und Nachweis ihres verschiedenen chemischen Verhaltens.

(Mitbearbeitet von O. Herz und G. Hilgendorff.)

[Mitteilung aus der Kaiserlich Biologischen Anstalt zu Dahlem.]

(Eingeg. am 23. Jan. 1909; mitgeteilt i. d. Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilte Untersuchung hat ergeben, daß die bei der Perkinschen Reaktion entstehende synthetische Zimtsäure zwei isomere Komponenten enthält, die Storaxzimtsäure und die Heterozimtsäure.

Es handelt sich nun weiter darum, zu untersuchen, in welcher Weise sich diese beiden isomeren Zimtsäuren bei der Salzbildung und bei der Bildung von Additionsprodukten verhalten.

Bei der Schwierigkeit der Darstellung größerer Mengen von Heterozimtsäure muß ich mich vorläufig auf die Mitteilung nur weniger Versuche, welche jedoch zu sehr wichtiger Resultaten geführt haben, beschränken, behalte mir aber die weitere Untersuchung in dieser Richtung vor.

Es zeigte sich, daß die gut krystallisierende Storax- α -säure und die scheinbar amorphe, kreidige Hetero- β -zimtsäure sich mit einigen Basen zu gut krystallisierten Salzen verbinden, welche zwar äußerlich sehr ähnlich sind, aber bei der Zersetzung jedesmal die zu ihrer Bildung verwendete Säure unverändert zurückliefern.