

154. C. Liebermann:

Zur Frage nach der Allo- und den Isozimtsäuren.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 9. März 1909.)

Zu der bisher noch ungelösten Frage nach dem gegenseitigen Verhältnis zwischen der Allo- und den beiden Isosäuren von mir und von E. Erlenmeyer sen. hat neuerdings E. Biilmann¹⁾ einen bemerkenswerten Beitrag geliefert, indem er die Verschiedenheit der drei Säuren auf Trimorphie zurückführt und hierfür beweisendes experimentelles Material beibringt.

Biilmanns Mitteilung hatte alsbald die erfreuliche Nebenwirkung, daß Hr. Prof. Dr. F. Giesel in Braunschweig, als er behufs Wiederholung von Biilmanns Impfversuch seine älteren Vorräte an Iso-Allozimtsäuren einer erneuten Durchsicht unterzog, mehrere Flaschen gut krystallisierten Materials auffand, das er nach seinem Schmelzpunkt (57—58°) sofort als meine frühere Isozimtsäure ansprach. Auf die Meldung hiervon bat ich Hrn. Giesel, mir von dem Material zu übersenden, um es sofort messen zu lassen. In altgewohntem freundlichstem Entgegenkommen sandte mir Hr. Prof. Giesel etwa 25 g der kostbaren Substanz, die zum Teil schöne Einzelkrystalle von oft 1 cm Länge auf 2—3 mm Dicke darstellte, welche allerdings meist nicht mehr ganz wasserhell, sondern schwach opalisierend waren. Hr. Privatdozent Dr. A. Fock hatte erneut die große Güte, die Krystalle einer Durchmusterung und teilweisen Messung zu unterziehen, und teilt mir darüber Folgendes mit:

»Die Präparate sind geometrisch und optisch identisch mit der von: Söllner und mir beschriebenen Isosäure (Schmp. 58—59°).

Die Endflächen sind aber so stark gekrümmt und so wenig spiegelnd, daß sie sich zur Messung nicht eignen.«

So ist also, durch einen glücklichen Zufall, meine Isosäure (58°) jetzt endlich wieder aufgefunden. Aus dem Umstand, daß diese Säure in Braunschweig etwa 10—15 Jahre in einem dunklen Schrank unberührt gestanden hatte, ergibt sich sogar, daß sie unter günstigen Umständen recht lauge haltbar sein kann.

Biilmanns Annahme der Poly-(Tri-)morphie zwischen Allo- und den Isozimtsäuren ist nicht gerade neu. Wiederholt haben Erlenmeyer sen. wie ich²⁾ darauf hingewiesen, daß hier möglicherweise Dimorphie oder lediglich physikalische Modifikationen vorliegen

¹⁾ Diese Berichte **42**, 182 [1909].

²⁾ Diese Berichte **24**, 1101 u. ff. [1891].

könnten. Bewiesen haben wir diese Ansicht allerdings beide nicht, sondern noch andere Möglichkeiten, z. B. des zeitweisen Vorliegens einer sehr labilen Modifikation offen gelassen, wozu mich namentlich der Umstand bestimmen mußte, daß ich Isozimtsäure (58°) später nicht mehr in zweifellos reinen meßbaren Formen, sondern so stets nur die Allosäure erhielt¹⁾.

Auch die von Biilmann angewandte Impfmethode ist in unserem Kapitel nicht neu. Ich habe sie sehr häufig benutzt, um hier sehr oft vorkommende, schlecht erstarrende oder sehr unscharf schmelzende Anteile mittels Allosäure-Impfung zu reinigen. Meist erhielt ich dadurch sehr leicht reine Allosäure. Ich habe aber diesen Vorgang anders gedeutet als Biilmann, indem ich das Erstarrere und die Reinigung durch Impfung als Beweis dafür ansah, daß solches Material tatsächlich aus (nur wenig verunreinigter) Allosäure bestand. Benutzt man doch das gleiche Verfahren der Impfung oft zur Reinigung und zum Krystallisieren, auch technisch z. B. für Krystall-Glycerin.

Biilmann hat das große Verdienst, zuerst mit voller Überzeugung an die Lösbarkeit der Frage durch Annahme von Trimorphie herangetreten zu sein. Er hat dabei die beiden fundamental wichtigen, neuen Beobachtungen gemacht, daß alle drei Allo- und Isozimtsäuren beim Erhitzen im Dampftrockenschrank in eine Säure vom Schmp. 42° übergehen, welche er für die Isozimtsäure von Erlenmeyer sen. wohl mit Recht ansieht, und daß diese Säure, wenn sie im geschmolzenen Zustand mit Isozimtsäure (58°) oder mit Allosäure geimpft wird (event. auch nacheinander), augenblicklich zu einer Säure vom Schmelzpunkt der impfenden Säure erstarrt. Dieser Versuch Biilmanns ist sehr hübsch und lehrreich, und hat bei meinen oft wiederholten Nachprüfungen — unter gewissen Bedingungen bezüglich der ersteren Umwandlung durch Erhitzen (siehe unten) — nie versagt.

Methode des Erhitzens. Zeitdauer der Umwandlung der Allo- und Isozimtsäure (58°) in die Isosäure (42°).

Biilmann erhitzt zur Erlangung der niedrigst schmelzenden Säure die Iso- oder Allosäure im offenen Rohr oder Kölbchen unter ste-

¹⁾ Daß Michael (diese Berichte **34**, 3640 [1901]) keineswegs, wie Biilmann als möglich annimmt, irgendwie reine Isozimtsäure in Händen hatte, habe ich (diese Berichte **36**, 176 [1903]) ausführlich bewiesen, und hat Michael selbst (diese Berichte **36**, 900 [1903]) zugegeben. Mit der Annahme einer bloßen Polymorphie würde sich auch Michaels Behauptung schlecht vertragen, daß die Salze der Allozimtsäure sich von denen der Isosäuren in Krystallwassergehalt und Löslichkeit unterscheiden, und so trennbar seien. Auch manches oben Folgende steht im Widerspruch zu Michaels Angaben.

rilem Watteverschluß, behufs Abhaltung aller Krystallkeime, »einige Minuten im Dampftrockenschrank«. Fast ebenso bequem, aber für alle folgenden Zwecke sicherer, arbeitet man in engen, zugeschmolzenen Reagensgläsern — ca. 1 cm lichte Weite —, die man folgendermaßen füllt: Die Substanz gibt man in ein halb so weites unten zugeschmolzenes, oben offenes Rohr, das man nach der Füllung äußerlich durch Abwaschen mit Alkohol und Abtrocknen von jeder Spur anhaftender Krystalle befreit; hierauf stülpt man über die Öffnung das Reagensglas mit der Kuppe nach oben, und dreht nun das Ganze um 180° , wobei die Substanz in den unteren Teil des Reagensrohrs fällt. Das enge Einfüllrohr kann man nun ganz ohne Berührung der Wandung leicht herausziehen und das Reagensglas, dessen obere Wandungen jetzt ganz frei von Substanz geblieben sind, zuschmelzen, ohne dabei eine Verunreinigung durch Zersetzung anhaftender Substanz befürchten zu müssen. Selbstredend kann man statt der Reagensröhrchen, je nach der Menge der angewandten Substanz, auch weit engere Röhrchen bis zur Weite gewöhnlicher Schmelzpunktsröhrchen benutzen. Zur Einführung des Impfdrahtes kann man die halbcapillare Spitze aufschneiden, ebenso Lignoïn und andere Lösungsmittel durch einen reinen capillaren Trichter einfüllen, nach Zuschmelzen heiß lösen oder beliebig so viel Lösungsmittel als gerade erwünscht, nach dem Öffnen wieder verjagen. Auch für langes Aufbewahren empfiehlt sich dieses Verfahren. In den Heizschrank kommen diese zugeschmolzenen Röhrchen selbstverständlich ihrer vollen Länge nach, um die Möglichkeit verbleibender Krystalle auszuschließen.

Billmann hat die Temperatur seines Dampftrockenschanks bei der Umwandlung nicht angegeben. Nimmt man sie zu 105° an, so genügen, wie ich festgestellt habe, für kleine Mengen Isozimtsäure (58°) etwa bis zum Gewicht von 0.1 g 3 Minuten zur Umwandlung. Für kleinere Mengen von einigen Zentigrammen reicht hierfür sogar ein 5 Minuten langes Erhitzen auf 80° . Ganz anders verhält sich nach meinen Befunden Allozimtsäure. Sie erfordert zur Umwandlung eine höhere Temperatur und eine weit längere Zeit, beides proportional der umzuwandelnden Menge. Allozimtsäure erweist sich eben auch hier als die beständigste Form. Mengen von 0.05—0.1 g Allosäure schmolzen nach 10 Minuten langem, ja $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf 80° und nachfolgendem Erstarren noch unverändert bei 68° . 0.005—0.01 g Substanz (Einschmelzröhrchen) waren nach 5 Minuten bei 105° umgewandelt. Von 6 Röhrchen mit je ca. 0.05 g, welche 10 Minuten auf 105° gehalten waren, schmolz der Inhalt dreier bei 41° , der der übrigen drei noch unverändert bei 68° . Von den drei bei 41° schmelzenden Rohrbeschickungen war, ohne daß das Rohr geöffnet worden war, die eine nach 24 Stdn. wieder auf den

Schmelzpunkt 68° zurückgegangen. Mengen von 0.1—0.3 g Allosäure erforderten zur Umwandlung 20—30 Minuten bei 105° , gewöhnlich wurde deshalb diese Temperatur eine halbe Stunde zur Einwirkung gebracht ¹⁾. Für größere Mengen reichte aber auch diese Erhitzungsdauer nicht. In 4 Röhrchen mit je 1 g Allosäure schmolz der Inhalt nach 1-stündigem Erhitzen noch unverändert. In einem fünften, ganz gleichen Falle lag der Schmelzpunkt im geschlossenen Rohr jetzt bei 42° . Wegen der größeren Maße zog sich das Schmelzen — immer zwischen 42 — 43° — etwa 5 Minuten hin. Als bis auf einige am Boden befindliche Kryställchen alles geschmolzen war, setzte plötzlich von der Oberfläche her eine Krystallisation ein, die in wenigen Sekunden das Ganze zum Erstarren brachte; der Schmelzpunkt der Säure war jetzt der der Allosäure. Eine Öffnung des Rohres hatte nicht stattgefunden. Bei solchen Mengen Allosäure mußte oft noch viel länger erhitzt werden, um die Säure vom Schmp. 42° zu erhalten. Aber auch dann ging sie in vielen Fällen in 24 oder 48 Stunden bei geschlossenem Rohr in Allosäure zurück. In einem anderen Rohr mit 0.15 g Substanz ($\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen auf 105°) hatte ich mich eben überzeugt, daß der Schmelzpunkt bei 42 — 43° lag. Als ich nach dem Erstarren in Eis das Rohr öffnete und die Schmelze mit einem frisch gereinigten Platinspatel abstieß, schmolz die Substanz jetzt bei 66 — 68° , auch selbst die nicht vorher gepulverte. Dies sieht durchaus nach einer, mir auch recht wahrscheinlichen, freiwilligen Umwandlung der Iso- (42°) in Allosäure aus, wenn man nicht annehmen will, daß immer noch ein im Rohr befindlicher Allokrystall die Impfung bewirkt habe. Ich werde hierauf noch im Folgenden zurückkommen.

Für Hrn. Biilmanns Entdeckung der Umwandlung war es, wie aus Vorstehendem ersichtlich, von fundamentaler Bedeutung, daß er zuerst die Isozimtsäure (57°) (nicht die Allosäure) in Händen hatte, und daß ihn die Geringfügigkeit seines Materiales zwang, stets nur in kleinstem Maßstabe zu arbeiten.

Umwandlungen ohne und mit Impfung. Hr. Biilmann nimmt an, daß sich meine Allosäure aus anfangs bei mir vorhandener Isosäure (58°) auf irgend eine, übrigens unbekannte Weise gebildet habe. Hierüber, oder ob das spätere Rohmaterial oder vielleicht selbst die Pflanze Allozimtsäure enthielt, kann ich nichts sagen. Gebildet aber konnte sich die Allosäure ja möglicherweise so haben,

¹⁾ Ich habe mich überzeugt, daß dies längere Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr die Reinheit der Substanz nicht wesentlich gefährdet. Ein Rohr mit 1 g Allosäure, das zu diesem Zweck 17 Stdn. auf 120° erhitzt worden war, zeigte beim Öffnen keinen Druck (von etwa abgespaltener Kohlensäure) und enthielt trotz leichter Bräunung noch fast intakte Isosäure (42°).

daß gelegentlich, bei der Darstellung im großen, eine Menge Säure beim Abdampfen des Lösungsmittels längere Zeit überhitzt worden war, dann in die Säure vom Schmp. 43° übergegangen ist, und diese sich freiwillig in Allosäure umlagerte.

Denn die Säure vom Schmp. $42-43^{\circ}$ ist unter gewissen Umständen doch recht unbeständig. Eine Probe, welche bei 42° scharf schmolz, wurde 3 Minuten in der Achatschale verrieben: der Schmelzpunkt blieb unverändert. Als das Reiben nun noch 7 Minuten fortgesetzt wurde, schmolz sie, allerdings nicht ganz scharf, von $65-66.5^{\circ}$, war also anscheinend rein mechanisch in Allosäure übergegangen. Isosäure (58°) veränderte dagegen auch bei $\frac{1}{2}$ -ständigem Reiben ihren Schmelzpunkt nicht. Sie scheint aber doch unter Umständen sich freiwillig umzuwandeln. Denn von den Gieselschen Präparaten waren in dem einen der Röhrchen befindliche ausgesuchte Krystalle stark opak geworden; sie schmolzen jetzt bei 67° , während die in einer andern unter völlig gleichen Verhältnissen gebliebenen Flasche ihren Schmelzpunkt vorläufig nicht änderten, aber doch zusehends trüber wurden und den Flächenglanz verloren. 5 Tage später schmolzen auch diese bei 67° .

Ich habe bei diesen Arbeiten große Vorsicht gegenüber Infektionen gebraucht, und vielfach andere, von meinem Privatlaboratorium getrennte Laboratoriumsräume aufgesucht. Um zu sehen, wie weit die Gefahr der Impfung durch die Laboratoriumsluft ginge, stellte ich in meinem Privatlaboratorium, in welchem jetzt dauernd mit größeren Mengen Allozimtsäure gearbeitet wird, folgenden Versuch an: Isozimtsäure (Schmp. 57°) wurde gepulvert im offenen Reibschälchen der Laboratoriumsluft ausgesetzt, und täglich an einer Probe der Schmelzpunkt bestimmt. 9 Tage blieb derselbe ungeändert bei 57° . Allzugroß ist die Gefahr also nicht, ja sie wurde mir schon zweifelhaft. Als ich aber am folgenden Tag den Rest der Substanz vorher riech, zeigte sie jetzt den Schmelzpunkt der Allosäure. Offenbar waren aus der Luft doch Allostäubchen hinzugekommen, welche jetzt beim Verreiben in innigere Berührung mit der Isosäure kamen und nun den Effekt hervorriefen.

In ähnlicher Weise habe ich auch die Einwirkung des Lichts auf die trockne Isosäure (58°) untersucht. In verstopften Röhrchen wurden sowohl Krystalle als Pulver derselben an einem Südfenster dem Sonnenlicht ausgesetzt¹⁾. Es handelt sich allerdings bei dem Versuch nur um das Licht der Wintersonne. Die zwar trübe gewordenen Krystalle

¹⁾ Die früher mitgeteilte überraschende Umwandlung der Iso- (58°) und Allosäure durch Licht in Zimtsäure wird bekanntlich in ganz anderer Weise, durch Exponieren von mit Jod versetzten benzolischen Lösungen ausgeführt.

schmelzen noch nach 14 Tagen unverändert. Das Pulver hielt sich 10 Tage lang im Schmelzpunkt unverändert, am 11. schmolz es dann aber bei dem Schmelzpunkt der Allosäure. Die Lupe ließ auf den noch wasserklaren Krystalltrümmern schneeige Punkte erkennen. Offenbar war eine Spur in Allozimtsäure übergegangen, die dann beim Schmelzen impfend weiter einwirkte. Um direkter zu erkennen, wie sich die Impfung bei trockenem, pulverigem Material bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, wurden folgende Versuche gemacht. Gleiche Gewichte Allo- und Isosäure gemischt, zeigen scharf den Schmelzpunkt der Allosäure. In dieser sonst üblichen Art darf man hier also nicht auf Identität untersuchen. Durch Heruntergehen im Betrage der Allosäure wurde festgestellt, daß noch 0.2 % der Isosäure (57°) an Allosäure genügen, um das Ganze, und zwar scharf, auf den Schmelzpunkt der Allosäure zu bringen. Man beobachtet hier keineswegs ein vorheriges Erweichen bei 57° und dann erst folgende Wiedererstarrung durch die Alloimpfung.

Größere Krystalle von Isosäure (58°), welche mit klaren Krystallen von Allosäure gemeinsam in eine Glasstöpfelflasche getan worden waren, waren erst nach 6—7 Tagen porzellanartig geworden, während die Allokrystalle völlig klar blieben. Leider ist der Versuch für die Impfung nicht beweisend, da auch die benutzte und stets gegen Infektion und Licht geschützte Isosäure (53°) zu derselben Zeit porzellanartig geworden war (s. o.).

Eine scheinbar freiwillige Umwandlung der Isosäure (42°) in Isosäure (58°) habe ich in folgendem Fall etwas näher verfolgt: Aus 0.1 g reiner Allosäure war durch 15 Minuten langes Erhitzen auf 105° das Produkt vom scharfen Schmp. 42° erhalten worden. Ausnahmsweise erstarrte es freiwillig fast unmittelbar nach dem Schmelzen. Das Rohr wurde nun geöffnet, mittels capillaren Trichters Ligroin, Sdp. 30—50°, hineingelassen und wieder zugeschmolzen. Beim anhaltenden Schütteln löste sich alles auf. Am folgenden Tage waren einige schöne Krystalle ausgeschieden, welche bei 57—58° schmolzen, und welche Hr. Dr. Fock als meine Isosäure (58°) erkennen konnte, worüber er mir Folgendes mitteilt:

Die glänzenden Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis 5 mm lang und $\frac{1}{5}$ mm dick. Formen: $b = \{010\}$ und $\{110\}$ und $n = (120)$. Die Untersuchung ergab die völlige Identität mit der früher¹⁾ beschriebenen Isosäure.

	altes Präparat ¹⁾	neues Präparat.
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	55° 2'	54° 48'
$m : n = (110) : (120)$	18° 39 $\frac{1}{2}$ '	18° 45'.

¹⁾ Diese Berichte 40, 658 [1907].

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Symmetrieebene $b\{010\}$ ca. 69° gegen die Kanten geneigt, wie bei dem alten Präparat.

Bei der großen Unbeständigkeit namentlich der Isosäure (42°) muß auf ein eigentümliches Verhalten derselben hingewiesen werden. Wird sie nach dem Schmelzen — im zugeschmolzenen Rohr — nicht durch Eis gekühlt, so erstarrt sie beim Abkühlen selten alsbald freiwillig¹⁾. Erst nach kürzerer oder längerer Zeit tritt das Erstarren ein. Ein solches Rohr mit 0.2 g Substanz ist, obwohl es vielfach bewegt wurde, noch nach 21 Tagen flüssig. Ob hier etwa eine weitere Modifikation vorliegt?

Darstellung größerer Mengen der Einzelsäuren. Bei der Wiederholung und Ergänzung von Biilmanns Arbeit war es mir namentlich auch darum zu tun, größere Mengen der einzelnen Säuren darstellen zu können, so daß nicht bloß die Schmelzpunkte, welche ein nicht immer brauchbarer²⁾ Notbehelf sind, maßgebend sind, sondern man von der einen krystallographisch eben bestimmten Modifikation zur anderen übergeht, und auch die letztere krystallographisch untersucht.

Einige Versuche dieser Art habe ich auch schon durchgeführt: Aus gemessener reiner Allosäure wurde unter Erhitzen auf 105° die Säure vom Schmp. 42° hergestellt, das Röhrchen geöffnet und mit Isosäure geimpft, wobei Erstarrung erfolgte, dann mit Ligroin gelöst. Nach 24 Stdn. waren in dem zugeschmolzenen Rohr eine Anzahl wasserklarer Krystalle entstanden, welche bei 58° schmolzen und an denen Dr. Fock die Identität mit der Isosäure (58°) optisch und geometrisch dartun konnte. Die Flächen sind aber trotz des scheinbar hohen Glanzes stark gekrümmt und geben schlechte Spiegelbilder.«

In ähnlicher Weise wurde aus krystallographisch bestimmter Isosäure (58°), die im offenen Rohr geschmolzen und mit reiner Allosäure geimpft worden war, Allosäure vom Schmp. 68° und folgenden Messungsergebnissen Dr. Focks erhalten:

¹⁾ Allosäure, weniger Isosäure (58°), erstarrt fast immer sehr schnell freiwillig. Kühlt man nach dem Schmelzen einen Augenblick mit Eis bis eben zum Erstarren, so schmilzt die Masse jetzt bei gegen 40° . Kühlt man aber von neuem genügend lange, so erhält man wieder den richtigen Schmelzpunkt der Allo- und Isosäure. Offenbar liegt diesem sonderbaren Verhalten aber nur der Umstand zu Grunde, daß beim ganz kurzen Erstarren im Innern die Masse noch nicht ganz fest geworden ist.

²⁾ Darauf habe ich in meinen früheren Arbeiten über Allozimtsäure oft genug hinzuweisen Gelegenheit gehabt. Indessen verdient hier doch hervorgehoben zu werden, daß die Schmelzpunkte der 3 Säuren $42-43^\circ$, $57-58^\circ$ und 68° hier stets recht scharfe sind, was ihre Bedeutung wesentlich erhöht.

Die flächenreichen, gutspiegelnden Krystalle sind teils dick tafelförmig nach a {100}, teils kurz prismatisch nach der Symmetrieachse und bis 1 mm lang und $\frac{1}{3}$ mm dick. Ihre Messung ergab die völlige Identität mit der früher vollständig beschriebenen Allosäure¹⁾.

altes Präparat¹⁾ neues Präparat.

$$a:r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) = 58^{\circ} 9' \quad 58^{\circ} 8'$$

$$a:s = (100) : (101) = 56^{\circ} 14' \quad 56^{\circ} 11'$$

$$m:m = (i10) : (\bar{1}10) = 64^{\circ} 6' \quad 63^{\circ} 57'.$$

Auch die optischen Eigenschaften — soweit sie kontrolliert werden konnten — stimmen völlig überein.

Ein für die Darstellung größerer Mengen der Isosäure brauchbarer Weg ist dies aber nicht, und ein solcher muß gesucht werden. Denn es ist wohl zuzugeben, daß es erwünscht wäre, noch manche physikalische und chemische Beziehungen vergleichsweise an den drei Verbindungen festzustellen, wie in ersterer Hinsicht das Leitvermögen, die Verbrennungswärmen und in chemischer der Zeitvergleich bei der Umwandlung in Zimtsäure durch Schwefelsäure oder mittels Jod in Benzollösung im Sonnenlicht u. dergl. Obwohl diese leichte Darstellbarkeit der Einzelsäuren durch Billmanns Versuche auch erreicht scheinen könnte, ist dies tatsächlich keineswegs der Fall, und auch ich selbst habe bisher dies Ziel noch nicht erreicht. Namentlich muß es ferner auch erwünscht sein, einen anderen Weg als den durch hohes Erhitzen von den höher schmelzenden zu den niedriger schmelzenden Säuren zu finden, der selbstverständlich beim Impfen beim Schmelzen versagt. Es mußten daher Versuche durch Impfen von Lösungen angestellt werden.

Auch beim Impfen der Lösungen geht der Weg hauptsächlich nur von der niedriger zur höher schmelzenden Substanz. Gleiche Mengen (0.1 g) jeder der drei Säuren (Allo- und beide Iso-) wurden einzeln für sich in Ligroin von 60—70° Sdp. gelöst, die drei heißen Lösungen vermischt und im Schälchen im dunklen Paraffinexsiccator teils dem Auskristallisieren, teils der Verdunstung überlassen. Die die Hauptmenge bildende, nach $\frac{1}{4}$ Stunde beginnende Krystallisation war nach Schmelzpunkt und krystallographischer Bestimmung Allosäure; die Mutterlauge gab noch einige deutlich als Allosäure erkannte Krystalle und ganz wenig einer undefinierbaren unklaren Krystallisation. Es war also so gut wie alles Allosäure geworden.

Daß sich Allosäure durch Impfen mit Isosäure (43°) nicht umwandeln läßt, geht aus Folgendem hervor: 0.5 g Allosäure wurden in Ligroin (60—70° Sdp.) warm gelöst und ein Stück von 0.1 g der Iso-

¹⁾ Groth, Ztschr. für Krystallographie **25**, 342 [1895].

säure 43° in die Lösung hineingeworfen, das beim unbewegten Stehen der Lösung ungelöst blieb. Bald begann eine schöne Krystallisation um dieses Stück. Diese Krystalle konnten leicht mechanisch abgetrennt werden. Sie waren reine Allosäure, aber das hineingeworfene Stück hatte jetzt auch den Schmp. 68° angenommen und war also selbst in Allosäure übergegangen.

Aus Ligroinlösungen reiner Allosäure reine Isozimtsäure (58°) zu erlangen, gelang mir unter einer ganzen Anzahl von Versuchen nur in 1—2 Fällen. Dagegen macht Biilmann hierüber Angaben, nach denen man gerade diese Säure sehr leicht erhalten sollte; er sagt: »Liebermanns Isozimtsäure wird immer erhalten, wenn eine Lösung der drei Säuren in siedendem Petroläther (Sdp. 60—70°) beim Erkalten freiwillig krystallisiert.« Diese Angabe schien mir sogleich deshalb nicht recht wahrscheinlich, weil ich Allosäure früher oft aus Ligroin — allerdings meist aus Ligroin von etwas niederem Siedepunkt — umkrystallisiert habe. Ich kann diese Angabe Biilmanns für Allosäure aber auch nach meinen bisherigen Versuchen durchaus nicht bestätigen. Ich habe wiederholt Allosäure im Kölbchen mit sterilem Wattebausch längere Zeit mit Ligroin vom verlangten Siedepunkt heftig gekocht und das Kölbchen geschützt über Nacht fortgestellt. Nächsten Tags fand ich dann schöne Krystalle ausgeschieden, die aber ihrem Schmelzpunkt nach Allosäure waren. Ich kam dann darauf, Biilmanns Ausdruck »beim Erkalten freiwillig (also wohl sofort und ohne Abkühlung von außen (?L.)) krystallisiert,« größeren Nachdruck beizulegen. Bei diesem Stadium ist aber die Lösung bereits so konzentriert, daß sie sich meist in 2 Schichten trennte. Aber auch hier erhielt ich sowohl von der Isosäure (58°) als auch von Isosäure (42°) als Ausgangspunkt fast stets nur Allosäure.

Einige Mal habe ich etwas größere Mengen Isosäure (58°) aus Allosäure so erhalten, daß ich die Allosäure in sehr wenig Ligroin (Sdp. 60—70°) unter allen Kautelen kochte und dann heiß durch Hineinwerfen eines nicht zu kleinen Krystalls Isosäure, der sich dabei nicht auflösen durfte, impfte. Dann schied sich am Boden des Gefäßes von dem eingeworfenen Krystall aus beim Erkalten der Lösung ein Teil schöner Krystalle aus, welche Isosäure (58°) waren. Aber den noch sehr beträchtlichen Rest in den Mutterlaugen konnte ich so meist nur als Allosäure wiedergewinnen, die sich wohl nach Entfernen der ersteren Krystalle gebildet hatte. Dies Verfahren besitzt also noch keineswegs die gewünschte Brauchbarkeit.

Bei dem analogen Verfahren unter Impfung mit einer bei 42° schmelzenden Säure blieb die Allosäure unverändert.

Die Isosäure (41°) konnte Biilmann nicht aus Petroläther umkrystallisieren, weil sie sich dabei sofort in Säure vom Schmp. 58°

verwandelte. Ich bekam aus frisch bereiteter Isosäure (42°) im geschlossenen Rohr mit Ligroin einmal auch Isosäure (58°), bei mehreren anderen Versuchen, z. B. auch mit Schwefelkohlenstoff, aber Allosäure. Dagegen hat Erlenmeyer sen.¹⁾ seine Säure ($37-46^{\circ}$) aus Ligroin (wahrscheinlich bei $30-40^{\circ}$ siedendem) umkrystallisiert: woraus Biilmann die Säure (42°) krystallisiert hat, wie es für die von Böggild ausgeführte Messung doch notwendig war, gibt er nicht an. Mit der Aufsuchung des geeigneten Lösungsmittels bin ich noch beschäftigt.

Durch Impfen der geschmolzenen Allo- oder Isozimtsäuren mit Zimtsäure werden, wie ich mich überzeugt habe, diese nicht in Zimtsäure übergeführt.

Mit Allofurfuracrylsäure und Allocinnamylidenessigsäure habe ich versucht, ob sie bei höherer Temperatur ähnliche Zustandsänderungen erleiden wie Allozimtsäure, doch habe ich dergleichen bei ihnen nicht beobachtet.

Aus dieser teilweisen Nacharbeit und Erweiterung der Biilmannschen Versuche, zu der ich mich in Anbetracht meiner langen Bearbeitung dieses Gebiets verpflichtet hielt, ergibt sich, daß ich mich den Befunden und Folgerungen des Hrn. Biilmann in der Hauptsache, nämlich was die Impfung anbetrifft, durchaus anschließen kann. Ich bin aber der Ansicht, daß die Umwandlung beider Isosäuren in die Allosäure nicht allein durch die Impfung — und da momentan — sondern auch, namentlich seitens der Isosäure (42°), freiwillig durch gewisse mechanische oder chemische Anstöße nach kürzerer oder längerer Zeit erfolgen kann. Auch mir scheint dadurch die Frage in recht interessanter Weise chemisch gelöst. Vielleicht ist sie aber doch nur vom chemischen auf das krystallographisch-physikalische Gebiet verschoben. Denn auch jetzt wird man fragen können, ob nicht in dem Chemismus der Verbindungen ein Grund zu diesem doch höchst auffallenden physikalischen Verhalten liegen und gesucht werden muß. Ist es doch — sobald man nicht mehr chemische Isomerie annimmt — sehr merkwürdig, daß die drei Modifikationen über ein so großes Temperaturintervall — die 42° -Säure von unter $0-120^{\circ}$, die Allo- bis 80° und die Isosäure bis mindestens 70° selbständig existenzfähig sind.

Hrn. Prof. F. Giesel sage ich für das mir geschenkte Material, Hrn. Privatdozent Dr. Fock für die wiederholten Messungen, meinem Assistenten Dr.-Ing. Truchsäß für Unterstützung bei Ausführung der Versuche meinen besten Dank.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Ann. d. Chem. **287**, 6 [1895].