

zu vollständig richtigen Molekulargewichten zu führen, und es ist nicht ohne weiteres einzusehen, warum sie bei den Manganaten so völlig versagen sollte. Die elektrolytische Dissoziation kann zur Erklärung des um ein Vielfaches zu klein gefundenen Molekulargewichts nicht herangezogen werden, weil die bei der Ionenspaltung des Salzes  $K_{10}Mn_5O_{18}$  entstehenden Kationen  $K^+$  die Anzahl der osmotisch wirksamen Molekülen nicht erhöhen würden.

Um die Annahme von Bruchteilen der Atome zu vermeiden, könnte man vielleicht an folgende Erklärung der Versuchsergebnisse denken: Das Salz  $K_{10}Mn_5O_{18}$  würde von der älteren Valenztheorie als Molekularverbindung  $3K_2MnO_4 \cdot 2K_2MnO_3$  aufgefaßt werden, und entsprechend  $Na_4Mn_5O_7 = Na_2MnO_4 \cdot Na_2MnO_3$ . Es wäre denkbar, daß der Zusammenhalt dieser Verbindungen so gering ist, daß die einzelnen Komponenten der Verbindung eine selbständige osmotische Bedeutung besitzen, etwa wie die Ionen eines Elektrolyten. Andererseits müßte aber der Zusammenhang wieder so fest sein, daß eine selbständige chemische Reaktion des einen Bestandteils (etwa die Oxydation der vierwertigen Manganverbindung zur sechswertigen durch Sauerstoff) unmöglich ist. Die Gesetze der chemischen Gleichgewichte wären also auf diese Spaltung nicht anwendbar.

Eine auch nur einigermaßen zuverlässige theoretische Deutung wird sich erst nach Beschaffung weiteren experimentellen Materials geben lassen.

Es ist zu vermuten, daß sich ähnliche Verhältnisse wie bei den Manganaten auch bei den Sauerstoffverbindungen anderer mehrwertiger Metalle finden lassen. Es wird daher zunächst meine Aufgabe sein, derartige Systeme zu untersuchen.

#### 68. C. N. Riiber und V. M. Goldschmidt: Über den Unterschied von Storaxzimtsäure und synthetischer Zimtsäure.

(Eingegangen am 0. Februar 1910.)

In den letzten Jahren hat E. Erlenmeyer jun. mitgeteilt<sup>1)</sup>, es sei ihm gelungen, die nach der Perkinschen Methode synthetisch erhaltene Zimtsäure in zwei Komponenten zu zerlegen. Die eine sollte mit der aus Storax dargestellten Zimtsäure identisch sein; die andere Komponente, welche mit etwa 50% in der synthetischen Zimtsäure enthalten sein soll, nannte er Heterozimtsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 661 [1907]; 42, 502, 513, 2649, 2655 [1909].

Bei der großen theoretischen Bedeutung der Zimtsäure-Isomeren erschien es uns wünschenswert, nochmals den Unterschied zwischen Storaxzimtsäure und synthetischer Zimtsäure zu untersuchen. Da sich die Unterschiede beider Säuren am deutlichsten auf krystallographischem Gebiet äußern sollten, schien es notwendig, die Arbeit des Chemikers fortlaufend krystallographisch zu verfolgen. Daher beschlossen wir, diese Untersuchung gemeinsam in Angriff zu nehmen, so daß C. N. Riiber den chemischen Teil der Arbeit ausführte, während V. M. Goldschmidt die krystallographischen Untersuchungen übernahm.

Unsere Aufgabe war zunächst, festzustellen, welche krystallographischen Unterschiede zwischen der Storaxsäure ( $\alpha$ -Modifikation) und der nach Perkins Methode erhaltenen Zimtsäure vorhanden sind. Zu diesem Zwecke wurden einige hundert Gramm von C. A. F. Kahlbaum bezogener Storaxsäure in reinem Äther gelöst und in einem mit Filtrierpapier überdeckten großen Becherglase sich selbst überlassen. Hierbei erhielten wir in einigen Tagen 1—2 cm breite und einige mm dicke Tafeln von der gewöhnlichen Krystallform der Zimtsäure. Die Krystalle derselben sind zwar schon mehrfach gemessen worden, jedoch schien es bei der ausgezeichneten Beschaffenheit unserer Krystalle wünschenswert, die geometrischen Konstanten nochmals zu bestimmen. Die auftretenden Formen sind die gewöhnlichen:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{\bar{2}01\}$ , selten fanden sich schmale, kaum meßbare Facetten von  $\{021\}$ . Die gemessenen Winkel führen auf das Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0.8627 : 1 : 0.3138, \beta = 83^\circ 10.5'.$$

Zum Vergleich sind auch die von Fock<sup>1)</sup> erhaltenen Werte angeführt.

	Grenzen	n	Mittel	Berechnet	Fock	
					Gemessen	Berechnet
(110):(010)	49° 19'—49° 30.5'	17	49° 25'		49° 22'	
(011):(010)	72° 33'—72° 51.5'	17	72° 41.5'		72° 41'	
(011):(110)	73° 43'—73° 48'	17	73° 45.5'		73° 31'	
(011):(110)				83° 50'	83° 51'	84° 2'
(011):(201)	41° 24'—41° 31.5'	4	41° 29'	41° 30'	41° 31'	41° 34'
(110):(201)	66° 33'—66° 48.5'	10	66° 41'	66° 37'	66° 30'	66° 48'
(021):(010)	ca. 55—59°	4	ca. 57°	58° 4.5'		

Aus dem letzten Rest der Mutterlauge schieden sich ausschließlich Zwillinge nach  $\{001\}$  ab. Dieselbe Fläche fungierte als Verwachsungsfläche und trat an der Außenseite der Zwillingskrystalle auch als Kry-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1578 [1906].

stallfläche auf. Die Zwillinge waren stark nach der gemeinsamen Zonenachse [100] verlängert. Derartige Zwillingsbildung beobachteten wir später auch anscheinend unter dem Einfluß mancher Lösungsgenossen, wie z. B. *m*-Nitrozimtsäure. Der Einfluß der Zwillingsbildung auf den Krystallhabitus entspricht der von F. Becke<sup>1)</sup> und seinen Schülern aufgestellten Regel.

Auf die gleiche Weise wie die Storaxsäure wurde ebenfalls von Kahlbaum bezogene synthetische Säure (aus Benzaldehyd) zum Krystallisieren gebracht. Es zeigte sich, wie schon bekannt, daß es nicht leicht ist, definierbare Krystalle der synthetischen Säure zu erhalten. Gewöhnlich bekommt man nur Aggregate kleiner, gekrümmter, seidenglänzender Blättchen. Durch mehrfaches Umkristallisieren kann man jedoch deutliche Krystalle erhalten. Es zeigte sich, daß diese in ihren Winkeln mit der Storaxsäure übereinstimmten, soweit ihre Beschaffenheit überhaupt eine Messung zuließ. Der Unterschied gegenüber der Storaxsäure besteht erstens in der äußerst dünnen Tafelform nach  $b\{010\}$ , zweitens in der großen Seltenheit einer definierbaren Randbegrenzung der Tafeln. Letztere Eigentümlichkeit ging meist so weit, daß die Tafeln einen kontinuierlich gekrümmten Umriß besaßen und am Rande in eine scharfe Schneide steilartig ausliefen. Der so charakteristische Seidenglanz schlecht krystallisierter Präparate von synthetischer Säure wird durch die Dünne dieser Blättchen in den Aggregaten bedingt. Es mag bemerkt werden, daß die  $b$ -Flächen der Krystalle oft eigentlich wellig gekrümmmt sind. Am Rand der Tafeln lassen sich mitunter  $m\{110\}$ ,  $r\{201\}$ , sowie  $c\{011\}$  erkennen, wobei der Winkel  $(110):(010)$  öfters zu ca.  $49\frac{1}{2}^{\circ}$  gemessen wurde. Auch die Kantenwinkel auf der Fläche  $b$  stimmten mit den für Storaxsäure berechneten. Die Auslöschungsrichtung  $\gamma'$  auf der Fläche  $b$ , d. h. die Trace der optischen Achsenebene, verläuft nahe parallel der Kante  $r:b$ , ebenso wie bei der Storaxzimtsäure. Bei beiden steht die negative Bisectrix senkrecht auf  $b$ , wie auch Arzruni<sup>2)</sup> bei der Storaxsäure fand.

Die krystallographische Übereinstimmung bei so tiefgreifendem Unterschied im Habitus ist eine sehr auffällige Erscheinung. Da, wie auch Erlenmeyer angibt, durch mehrfaches Umkristallisieren der synthetischen Zimtsäure eine Annäherung an den Krystallhabitus der Storaxsäure erreicht wird, konnte man sich fragen, ob vielleicht eine Verunreinigung, etwa die Erlenmeyersche Heterosäure, den Unterschied bedingt. Um womöglich über den krystallographischen Cha-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. F. Becke, Tschermaks min. u. petrogr. Mitteil. **22**, 195 [1903].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Krystallogr. **1**, 451 [1877].

rakter des Unterschiedes Klarheit zu erlangen, haben wir folgenden Versuch angestellt.

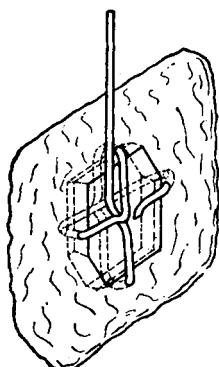
Einige der gewöhnlichen dicktafeligen Krystalle der Storaxsäure wurden mehrmals mit dünnem Platindraht umwunden und dann in eine gesättigte ätherische Lösung der synthetischen Säure (mit solcher als Bodenkörper) freischwebend eingehängt. Beim ganz langsamem Verdunsten der Lösung setzte sich an den Krystallen der Storaxsäure Substanz der synthetischen Säure ab. Nun zeigte es sich aufs deutlichste an den Platindrähten, welche die Lage des Anfangsstadiums repräsentierten, daß dieses Fortwachsen ausschließlich an den Rändern des Krystals stattfand. Während ein Weiterwachsen auf der b-Fläche nicht sichtbar war, hatte sich der Rand mit einem flossenartigen Saum umgeben, der größere Dimensionen als der ursprüngliche Krystal erreichen konnte. Dieser meist gerundet umgrenzte Saum, wurde nach

außen immer dünner nach Art einer Messerschneide und war wie die gewöhnlichen Krystalle der synthetischen Säure wellig gekrümmt. Einen solchen Krystal von Storaxsäure, der in synthetischer Säure weitergewachsen ist, zeigt die Abbildung.

Es schien also die hypothetische Verunreinigung in der Art zu wirken, daß sie das Wachstum des Krystals normal auf die b-Fläche (einer vorzüglichen Spaltfläche) enorm verzögert.

Erlenmeyer wollte den Unterschied in dem Krystalhabitus beider Säuren einem Gehalt der synthetischen Säure an etwa 50% einer neuen Zimtsäure zuschreiben. Die Abtrennung dieser sogenannten Heterosäure führte Erlenmeyer<sup>1)</sup> unter anderem folgendermaßen aus.

Er unterwarf den Äthylester der synthetischen Säure einer fraktionierten Destillation. Aus den ersten Fraktionen erhielt er eine Säure, welche mit der Storaxsäure identisch war, aus den letzten dagegen einen von ihm für neu gehaltenen Körper, dem er den Namen Heterozimtsäure gab. Die Verbrennungsanalyse desselben lieferte Zahlen, die mit denjenigen genügend übereinstimmten, welche von der Forniel der Zimtsäure verlangt werden. Allerdings konnten geringe Mengen von Chlor nachgewiesen werden. Er gibt an, daß er dieselbe obengenannte Heterosäure aus solcher Zimtsäure erhielt, welche er aus Proben von natürlichem chlorfreiem Benzaldehyd dargestellt batte, während Präparate aus einer Probe von natürlichem Benzaldehyd an-



<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 505 u. f. [1909].

derer Herkunft größtenteils Storaxsäure lieferten. Aus der Darstellung der Heterosäure zieht er weittragende Folgerungen über die Existenz von verschieden stabilen Formen des Benzolkerns. Wegen der Verschiedenheit mehrerer Proben natürlichen Benzaldehyds möchte er solchen Betrachtungen auch weittragende biochemische Bedeutung<sup>1)</sup> beimessen.

Durch die oben beschriebene Darstellung der Heterosäure erhielt er sie zunächst in einer  $\beta$ -Modifikation, welche er leicht in die sogenannte  $\alpha$ -Heterosäure überführen konnte. Durch Vermischen dieser  $\alpha$ -Heterozimtsäure mit dem gleichen Gewicht an Storaxsäure soll man ein Produkt erhalten, welches mit der nach der Perkinschen Synthese dargestellten Säure identisch sein soll. So schließt er aus der Gleichheit im Krystallisationsvermögen. Daß diese Heterosäure eine neue isomere Zinntsäure sei, schließt er, wie schon gesagt, aus dem analytischen Befund, sowie aus der Tatsache, daß die Substanz bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzaldehyd liefert. Es fehlt jedoch an Beweisen für die Einheitlichkeit der neuen Säure, insbesondere erscheint die Gegenwart von merkbaren Mengen der Storaxsäure keineswegs ausgeschlossen. Dies hätte doch durch die Untersuchung des Esters festgestellt werden können. Er hätte durch Destillation des Esters der Heterosäure ihre Einheitlichkeit und ihre konstante Verschiedenheit von Storaxsäure nachweisen können. Die Einheitlichkeit des Esters hätte durch physikalischen Vergleich (Siedepunkt, Dichte, Refraktion) verschiedener Fraktionen nachgewiesen werden können.

Es erscheint sehr auffällig, daß die synthetische Säure, welche ja aus gleichen Teilen beider Komponenten bestehen soll, keine nennenswerte Schmelzpunktserniedrigung gegenüber den beiden reinen Säuren zeigt.

Erlenmeyer nennt folgende Zahlen:

Schmp. der Storaxzimtsäure . . . .	134—135°
»      » synthetischen Säure . . . .	132—133°
»      » $\alpha$ -Heterozimtsäure . . . .	130—131°

Der unbefangene Beurteiler liest aus solchen Zahlen etwas ganz anderes heraus, nämlich, daß die synthetische Säure gegenüber der Storaxsäure eine Verunreinigung enthält, welche in der  $\alpha$ -Heterozimtsäure auf die doppelte Menge angereichert ist.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, diese hypothetische Verunreinigung zu isolieren. Wir wollten diese Untersuchung in folgender Weise begrenzen:

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 513 [1909].

1. Isolierung einer Verunreinigung aus einem gewöhnlichen Handelspräparat synthetischer Zimtsäure.
2. Nachweis, daß die Verunreinigung nicht die Zusammensetzung und Molekulargröße einer Zimtsäure besitzt.
3. Nachweis ihres Einflusses auf den Krystallhabitus von reiner Storaxsäure im Sinne von synthetischer Säure.
4. Nachweis, daß dieselbe Verunreinigung anderer Herkunft ebenso auf Storaxsäure wirkt.

Im Folgenden sind unsere diesbezüglichen Versuche beschrieben.

Als Ausgangsmaterial diente 1 kg Zimtsäureäthylester. Dies war die letzte Fraktion bei der Vakuumdestillation von 4 kg; diese mühsame Arbeit hat die Firma Kahlbaum liebenswürdigst übernommen. 500 g dieses Materials wurden nun auf folgende Weise bei 20 mm Hg-Druck systematisch fraktioniert.

Die Substanz wurde in drei gleichgroße Fraktionen I, II und III geteilt. Fraktion II wurde in drei gleiche Fraktionen geteilt, wovon die niedrigste mit I, die höchste mit III vereinigt wurde. Nun wurde Fraktion III auf dieselbe Weise, wie die ursprünglichen 500 g in drei Teile fraktioniert, wodurch man im ganzen 4 Fraktionen erhielt, indem der niedrigste und der mittlere Anteil in die Flaschen II und III gegeben wurden. Auf entsprechende Art wurde fortgefahren, bis im ganzen 6 Fraktionen vorhanden waren. Diese 6 Fraktionen hatten folgende Dichten und Schmelzpunkte:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
D( $\frac{20}{4}$ ) <sub>Vak.</sub>	1.0505	1.0506	1.0511	1.0527	1.0566	1.0653
Schmp.	+ 6.4°	6.3°	6.0°	5.2°	3.6°	0.0°

Die letzte Fraktion (VI) wurde bei 20 mm Hg abdestilliert, bis der Rückstand etwa 16 g betrug. Dann wurde die weitere Destillation dadurch verhindert, daß sich eine Gallerte abschied. Diese wurde, nach Verdünnen der Flüssigkeit mit Äther, abfiltriert, worauf der Äther verdampft und die Destillation bei 0.2 mm Hg-Druck (Quecksilberluftpumpe) fortgesetzt wurde. Bei dieser Destillation im hohen Vakuum wurden drei Fraktionen erhalten. Die erste, etwa 6 g betragend, ging bei 90—93° über, die zweite, etwa 5 g, destillierte bei 93—107°, die letzte, etwa 3 g, bei 107—200°. Außerdem hinterblieben noch einige Gramm einer harzartigen Substanz. Die 3 g der Fraktion III wurden nochmals destilliert, wobei die Hauptmenge unter 120° überging. Der geringe, höher siedende Anteil, wesentlich hochmolekulare Substanzen, wurde von der weiteren Verarbeitung ausgeschlossen. Die

drei anderen Fraktionen wurden getrennt verseift (durch einstündiges Stehen in der Kälte mit 10-proz. Kalilauge). Die ausgeschiedenen Kaliumsalze wurden mit absolutem Alkohol ausgewaschen.

Die erste Fraktion schien noch viel Zimtsäure zu enthalten und wurde daher von der weiteren Untersuchung ausgeschlossen. Die beiden höheren Fraktionen ergaben ein ziemlich gleichartiges Kaliunsalz, indem der Unterschied beider Fraktionen wesentlich in dem größeren Gehalt der letzteren an nicht verseifbaren Körpern bestand. Durch Salzsäure wurde nun aus der wäßrigen Lösung des gesamten Kaliumsalzes die organische Säure in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Die durch Verdunsten des Äthers erhaltene Säure ist ein weißes, krystallinisches Pulver, schwer vollständig löslich in Äther und selbst in Aceton. Die Ausbeute betrug etwa 5 g. Nach Umkristallisieren aus Äther wurde das Silbersalz dargestellt und im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Verbrennungsanalyse ergab:

0.1826 g Sbst.: 0.2464 g CO<sub>2</sub>, 0.0341 g H<sub>2</sub>O, 0.0890 g AgCl.

Bei einer Chlorbestimmung nach Carius gaben:

0.1809 g Sbst.: 0.0655 g AgCl.

	C	Ag	Cl
Zimtsaures Silber, C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Ag, . . . Ber.	42.36	2.77	42.32
Chlorzimtsaures Silber, C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ClAg, Ber.	37.32	2.09	37.28
Gef.	36.80	2.09	36.68

Das Molekulargewicht der freien Säure wurde an 0.2265 g Sbst. in 7.673 g Aceton bestimmt. Es ergab sich 0.270° Erhöhung, also

Mol.-Gew. = 183.

Zum Vergleich wurde eine Bestimmung an 0.5143 g Storaxzimtsäure in 6.902 g Aceton ausgeführt, die eine Temperaturerhöhung von 0.843° ergab. Dies entspricht dem Mol.-Gew. = 147. Für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> ber. 148. Das berechnete Mol.-Gew. für Monochlorzimtsäure, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl, ist 183.

Dies zeigt, daß die beschriebene, durch fraktionierte Destillation des Esters erhaltene Verunreinigung der synthetischen Zimtsäure keine isomere Zimtsäure ist. Somit sind Punkt 1 und 2 unserer Aufgabe erledigt. Insbesondere mag hervorgehoben werden, daß bei der fraktionsierten Destillation nichts für die Existenz von zwei verschiedenen Hälften des Esters sprach.

Um Punkt 3) zu beweisen, mußte die erhaltene Halogensäure mit Storaxsäure gemischt und diese zur Krystallisation gebracht werden. Es ergab sich schon bei den ersten Versuchen, daß unsere Substanz

stark auf den Krystallhabitus der Storaxsäure einwirkte. Und diese Einwirkung war derart, daß die typischen, seidenglänzenden Aggregate der synthetischen Säure täuschend nachgeahmt wurden, und was das Wesentliche ist, diese Wirkung wurde nicht, wie bei der Erlenmeyerschen Heterosäure, bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 erreicht, sondern es genügte völlig, wenn nur 1 % der Chlorverbindung zugegen war. Bei einer solchen Verdünnung entsprach der Habitus der Krystalle am nächsten der Kahlbaumschen synthetischen Säure. Um überzeugend darzutun, daß die durch Zusatz des chlorhaltigen Rückstandes künstlich erhaltene »synthetische« Zimtsäure mit der käuflichen identisch ist, machten wir auch hier mehrmals das im Anfang dieser Abhandlung beschriebene Experiment, einen Krystall von Storaxsäure in die gesättigte Lösung zu hängen. Beim weiteren Verdunsten des Äthers erhielt der Storaxsäure-Krystall genau den gleichen Saum von »synthetischer« Säure, wie wir ihn früher beschrieben haben.

In der erhaltenen Chlorverbindung haben wir also einen Körper, der selbst in großer Verdünnung der Storaxsäure das Aussehen der synthetischen Säure verleiht. Diese Tatsache macht es nicht nur wahrscheinlich, sondern gewiß, daß die Erlenmeyersche  $\alpha$ -Heterozimtsäure nichts ist, als eine  $\alpha$ -Storazimtsäure, in welcher diese Verunreinigung etwas angereichert ist. Und zwar dürfte nach Erlenmeyers eigenen Versuchen die sogenannte Heterozimtsäure etwa doppelt soviel von der Verunreinigung enthalten, als sein Ausgangsmaterial, die nach Perkins Synthese dargestellte Kahlbaumsche Zimtsäure.

Es ist nur noch Punkt 4) zu beweisen, nämlich, daß ein entsprechendes, auf anderem Wege erhaltenes Chlorderivat der Zimtsäure in der gleichen Weise die Storaxsäure in »synthetische« Säure verwandeln kann. Auch dieser Beweis ist uns gegückt. Die  $\sigma$ -Chlorzimtsäure wurde aus  $\sigma$ -Nitrozimtsäure durch Diazotieren und Kochen der Diazolösung mit Kupferchlorür in rauchender Salzsäure erhalten. Die  $\sigma$ -Chlorzimtsäure hatte genau die gleiche Wirkung auf den Krystallhabitus der Storaxsäure, und zwar schien eine Verdünnung von ca. 1.5 % um ehesten der synthetischen Säure zu entsprechen. Diese Verdünnung ist von derselben Größenordnung, wie bei dem beschriebenen Rückstand. Wir machten ferner mit dem typischen Erfolg den Versuch, einen Krystall von Storazimtsäure auch in dieser »synthetischen« Zimtsäure weiter wachsen zu lassen. Es mag noch bemerkt werden, daß die vergleichenden Krystallisierungsversuche mit gleichen Substanzmengen und in gleichartigen Gläsern ausgeführt wurden.

Hiermit scheint uns endgültig dargetan zu sein, daß der Unterschied zwischen Storaxzimtsäure und Zimtsäure, die nach Perkins Synthese dargestellt ist, nicht auf Isomerie beruht, sondern die Folge einer geringen Verunreinigung durch eine fremde Substanz ist. Als wirksamste Substanz kommt in erster Linie die Monochlor-zimtsäure in Betracht. Wir machten auch Versuche mit *p*-Chlorzimtsäure, welche in analoger Weise dargestellt wurde; sie hatte eine ähnliche Wirkung.

Nun gibt aber Erlenmeyer an, daß er aus chlorfreiem Benzaldehyd mitunter eine Zimtsäure von den Eigenschaften der »Synthetischen« erhalten hat. Auch hieraus nimmt er an, die Heterosäure erhalten zu haben. Man konnte daher auf den Gedanken kommen, daß auch andere substituierte Zimtsäuren als die *o*-Chlorzimtsäure und die *p*-Chlorzimtsäure den Krystallhabitus der Storaxsäure entsprechend verändern. Dies wurde durch unsere Versuche bestätigt, indem die *o*-Nitro-zimtsäure dieselbe Wirkung hat. Hier war sogar ein Zusatz von 0.3 % genügend, um die Storaxsäure in synthetische Zimtsäure zu verwandeln. Es mögen wohl auch andere substituierte Zimtsäuren diese Eigenschaft besitzen.

Während die Frage nach dem chemischen Unterschiede der beiden Zimtsäuren genügend aufgeklärt ist, hält es schwer, sich den krystallographischen Vorgang zu erklären. Hier liegt der Fall vor, daß geringe Mengen bestimmter Verunreinigungen den Krystallhabitus auffällig verändern. Die Veränderung besteht darin, daß die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht auf eine bestimmte Fläche enorm verringert wird. Man könnte wohl denken, daß der Fremdkörper an dieser Fläche adsorbiert<sup>1)</sup> wird und ihr dadurch die Fähigkeit nimmt, parallel orientierte Zimtsäurepartikel anzulagern. Dies würde das Resultat unserer Fortwachstungsversuche erklären. Daß gerade die Fläche b {010} derart beeinflußt wird, dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach mit ihrer Eigenschaft, eine vorzügliche Spaltfläche zu sein, zusammenhängen. Die nähere Untersuchung dieser rein krystallographischen Frage führt aber über die rein chemischen Ziele dieser Abhandlung hinaus.

Was die Frage nach dem Unterschiede der Erlenmeyerschen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zimtsäure angeht, so schließen wir schon jetzt aus dem uns vorliegenden Material, daß hier ein typischer Fall von Dimorphie vorliegt. Es mag auch hier erwähnt werden, daß O. Lehmann<sup>2)</sup> schon

<sup>1)</sup> Siehe die Untersuchungen von W. Wenk, Ztschr. für Krystallogr. 47, 124 [1909].

<sup>2)</sup> Ztschr. für Krystallogr. 10, 229 [1885].

1885 die Dimorphie der Zimtsäure kannte und eine sehr zutreffende Beschreibung der labilen  $\beta$ -Modifikation gab. Erst Erlenmeyer, der mit Fock<sup>1)</sup> diese Modifikation 1906 beschrieben hat, sprach die Ansicht aus, es läge ein Fall chemischer Isomerie vor. Auf diese Frage gedenken wir später zurückzukommen.

Chemisches Laboratorium und Mineralogisches Institut der Universität Kristiania.

### 69. O. Anselmino: Über Isomerie bei Schiffischen Basen.

(Eingegangen am 24. Januar 1910.)

W. Manchot und J. R. Furlong berichteten kürzlich<sup>2)</sup> über einen neuen Fall von Isomerie bei Anilen (Schiffischen Basen), und sie greifen dabei auf den analogen Fall des Produkts aus *p*-Homosalicylaldehyd und Anilin zurück, mit dessen Untersuchung ich mich beschäftigt hatte<sup>3)</sup>. Wenn die beiden Forscher hinsichtlich meiner Untersuchungen sagen, daß dadurch nicht klar gestellt ist, ob es sich um chemische oder physikalische Isomerie handelt, so teile ich ihre Auffassung vollkommen. Auch nach meiner Ansicht ist durch meine Untersuchungen kein vollgültiger Beweis erbracht, daß die beiden Modifikationen die lange gesuchten stereoisomeren Formen eines Anils darstellen. Die Wahrscheinlichkeit ist ja sehr groß, aber der absolute Beweis wird m. E. erst dadurch erbracht, daß es gelingt, aus den beiden Formen des Anils durch ein und dieselbe eindeutige Reaktion zwei verschiedene, wohl charakterisierte Derivate zu erhalten. (Ich selbst bin durch meine dienstlichen Verpflichtungen an der Fortführung dieser Versuche gehindert.)

Die von Manchot und Furlong nun aber ausgesprochene Behauptung, daß ihre beiden Modifikationen chemisch verschieden sind, und daß die Frage der chemischen Isomerie bei Anilen durch ihre Untersuchungen im Prinzip gelöst ist, muß um so mehr befremden, als die Untersuchungen dieser Forscher kein neues experimentelles Material zur Lösung der Frage ergeben haben. Auch halte ich den Ausspruch, daß »man jetzt (nach der I. Mitteilung von Manchot und Furlong) mit einer gewissen Berechtigung in den Andeutungen von Dimorphie, welche bei einigen Anilen beobachtet wurden, Anzeichen von chemischer Isomerie erblicken kann, während diese Andeutungen bisher hierfür nicht genügten«, nicht für gerechtfertigt. Jedenfalls wäre es, um Klarheit in der Frage der isomeren Anile zu schaffen, wünschenswert gewesen, wenn die beiden Forscher auch ihrerseits versucht hätten, mit dem neuen Paar isomerer Anile möglichst ausgedehnte experimentelle Untersuchungen zur Erzielung isomerer Umwandlungsprodukte anzustellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1580 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 3030, 4883 [1909].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 3889 [1905]; 40, 3465 [1907].