

Um jeden Zweifel an der Constitution der Diamidohydrozimmtsäure zu beseitigen, wurde die Paramidogruppe durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge salpetrigsauren Natrons in sehr verdünnter wässriger angesäuerter Lösung durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Das hierbei entstehende Tyrosin liess sich leicht durch Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Alkohol von gleichzeitig gebildeten braunen Zersetzungsprodukten trennen, zeigte alle für natürliches Tyrosin charakteristischen Eigenschaften und ergab bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung:

	Ber. f. $C_9H_{11}NO_3$	Gefunden
C	59.67	60.16 pCt.
H	6.08	6.50 »

168. Carl Forrer: Ueber α -Monochlorzimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 30. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Perkin¹⁾ hat die Beobachtung gemacht, dass Aepfelsäure mit Acetylchlorid behandelt eine Verbindung liefert, welche bei der Destillation in Maleinsäureanhydrid und Essigsäure zerfällt. In analoger Weise giebt Phenylchlormilchsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine Monochlorzimmtsäure unter Abspaltung von einem Molekül Wasser.

Wird ein Gemisch von gleichen Theilen Phenylchlormilchsäure und wasserfreiem essigsaurem Natron mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid während 7 Stunden am Rückflusskühler in gelindem Kochen erhalten, so wird eine schwach bräunliche, beim Erkalten erstarrende Schmelze gewonnen, welche sich in wenig heissem Wasser unter Ausscheidung von etwas Harz löst. Säuren fällen aus dieser Lösung schwach gefärbte Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser oder durch Lösen in essigsaurem Natron und Ausfällen mit einer Säure gereinigt wurden.

Diese Substanz ist Monochlorzimmtsäure, wie aus der Analyse hervorgeht:

	Ber. für $C_9H_7ClO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	59.18	59.55	— pCt.
H	3.84	3.94	— »
Cl	19.45	—	19.0 »

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2547.

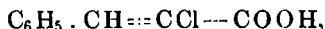
Die Säure krystallisirt aus Wasser in farblosen, im reflektirten Licht schwach bläulichen Nadeln vom Schmelzpunkt 138—139°. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln erhöhte den letzteren nicht. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroin. Die Alkalisalze sind leicht löslich, das Ammoniumsalz wurde in Form gekrümmter Nadeln, die Baryum- und Calciumsalze als schwerlösliche perlmutterglänzende Blättchen, das Cadmium- und Zinksalz in ziemlich leicht löslichen flachen Nadeln erhalten. Das Bleisalz krystallisirt aus viel heissem Wasser in Prismen, Methyl- und Aethyläther sind bei gewöhnlicher Temperatur obstartig riechende Oele. Brom liefert ein farbloses Bromadditionsprodukt, welches aus Wasser in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 136° krystallisirt und schon durch Sodaauslösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines wahrscheinlich aus gebromten Styrolen bestehenden Oeles zersetzt wird.

Diese Beobachtungen waren schon seit einiger Zeit gemacht worden, als Jutz¹⁾ ankündigte, dass er durch Behandlung des Dichlorides der Zimmtsäure mit alkoholischem Kali zwei den Glaser'schen Bromzimmtsäuren entsprechende Monochlorzimmtsäuren erhalten habe, deren Studium er weiter fortsetzen wolle. Ich habe mich deshalb mit diesem Gegenstand nicht weiter beschäftigt und möchte durch diese Publikation mir einen weitem Beweis für die Richtigkeit der Erlenmeyer'schen Ansicht²⁾ beibringen, dass die höher schmelzenden Halogenzimmtsäuren das Halogen in der α -Stellung enthalten.

Zunächst ist es wohl sicher, dass meine Chlorzimmtsäure mit der von Jutz dargestellten bei 142° schmelzenden identisch ist, wenn dieser Forscher auch den Schmelzpunkt um 3° höher gefunden hat. Da ferner die Phenylchlormilchsäure nach Erlenmeyer's Untersuchungen unzweifelhaft die Formel



besitzt, so folgt daraus, dass die höher schmelzende Chlorzimmtsäure



d. h. α -Chlorzimmtsäure ist, wenn man nicht eine Umlagerung annehmen will. Hiermit steht die Beobachtung von Plöchl³⁾ in bestem Einklang, dass dieselbe bei 142° schmelzende Säure bei Einwirkung von monochloressigsäurem Natron auf Bittermandelöl entsteht.

Eine solche Bestätigung für die Folgerung, welche Plöchl aus seinem Versuche abgeleitet hat, scheint mir übrigens ganz wünschenswerth zu sein, da ich der Ansicht desselben, dass eine Umlagerung bei der Einwirkung von chloressigsäurem Natron auf Bittermandelöl

¹⁾ Diese Berichte XV, 788.

²⁾ Diese Berichte XV, 2160.

³⁾ Diese Berichte XV, 1945.

bei 100—110° absolut ausgeschlossen sei, nicht beipflichten kann. Da nämlich die β -Bromzimmtsäure, welche für sich erhitzt erst bei 180° in die α -Modifikation übergeht, durch Aetherificirung schon bei gewöhnlicher Temperatur in die letztere umgewandelt wird, so wäre es ebenso gut denkbar, dass die nach Plöchl's Versuchen fast unzersetzt destillirbare β -Chlorzimmtsäure doch im status nascendi in die isomere Modifikation übergehen könnte.

169. R. Bensemänn: Ein Beitrag zur quantitativen Analyse der Chokolade.

(Eingegangen am 30. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Ermittlung des Kakao-Gehalts einer Chokolade ist häufig die Bestimmung des Gehalts an Fett und an Theobromin in Vorschlag gebracht worden. Beide Wege müssen, auch wenn man sie nicht praktisch ausgeführt hat, als unsicher erscheinen; die Fett-Bestimmung deshalb, weil einerseits die Möglichkeit der Verwendung von theilweise entfettetem Kakao vorliegt, andererseits die Möglichkeit eines Zusatzes von fremdartigem Fett; die Theobromin-Bestimmung deshalb, weil die Methoden, welche für dieselbe bekannt sind, keineswegs den Eindruck machen, als ob sie in allen Fällen einen ausreichenden Grad der Genauigkeit zuließen, namentlich da, wo es sich um die Bestimmung des Theobromins in complicirt zusammengesetzten Chokoladen handelt, in Chokoladen, welche Mehl und schlechten, unreinen Zucker, daneben auch wohl noch andere Zusätze enthalten.

Mir scheint folgendes Verfahren geeignet zu sein, sowohl den Gehalt einer Chokolade an Kakao, als den an Mehl, unter gewissen Umständen sogar mit grosser Genauigkeit ermitteln zu können.

Man bestimmt den Procent-Gehalt der Chokolade an

1) wasserunlöslichen organischen Körpern, 2) Fett, 3) Stärke.

Setzt man den Procent-Gehalt der Chokolade

an wasserunlöslichen organischen Körpern = U

an Fett = F

an Stärke = S ,

so kann man aus S und dem Coëfficienten

$$\frac{S}{U - F},$$

welchen ich der Kürze halber den »Stärke-Coëfficienten« nennen