

Der Ester wird mit Aether aufgenommen und mit frisch geschmolzenem, kohlen saurem Kali zerlegt. Beim Destilliren siedet der Aether bei 332—333°. Der Ester bildet ein gelbes Oel. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_9H_{11} \cdot O \cdot C_6H_5CO$		Gefunden
C	80.00	79.4 pCt.
H	6.67	6.57 »

### 27. C. Liebermann: Ueber die $\gamma$ - und $\delta$ -Isatropasäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gelegentlich meiner Untersuchung über ein Nebenproduct des Cocaïns<sup>1)</sup> habe ich zwei neue Säuren von der Zusammensetzung der Zimmtsäure,  $C_9H_8O_2$ , kennen gelehrt, welche ich ihrer besonderen Aehnlichkeit mit Fittig's<sup>2)</sup>  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure wegen vorläufig als  $\gamma$ - und  $\delta$ -Isatropasäure bezeichnet hatte.

Die weitere Untersuchung dieser Säuren hat nun zu recht interessanten Resultaten geführt. Zunächst hat sich gezeigt, dass die  $\gamma$ -Säure durch ihr Anhydrid hindurch in eine neue Säure derselben Formel  $C_9H_8O_2$  übergeführt werden kann, welche ich vorläufig als  $\varepsilon$ -Isatropasäure bezeichne; und ferner, dass alle drei,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\varepsilon$ -Säure, der Zimmtsäure ungemein nahe stehen, indem sie bei der trockenen Destillation sich in diese verwandeln. Hiernach erscheint eine Neubenennung dieser Säuren, die ihr Verhältniss zur Zimmtsäure besser wiedergiebt, am Platze; ich muss dieselbe indess solange aufschieben, bis ich meine in Gang befindlichen Untersuchungen namentlich über die Moleculargrössen dieser Verbindungen, die sowohl bei der Dampfdichtebestimmung wie bei der Raoult'schen Methode Schwierigkeiten darbieten, sowie über die eigenthümlichen gegenseitigen Beziehungen dieser Säuren, welche sehr an die in der Croton-, Fumar- und Citracon-Säuregruppe herrschenden erinnern, zum Abschluss gebracht habe.

#### Umwandlung von $\gamma$ - und $\delta$ -Isatropasäure in Zimmtsäure.

Destillirt man  $\gamma$ -Isatropasäure, so nimmt das Thermometer bald und namentlich dann einen constanten Stand an, wenn man die condensirten Dämpfe einige Zeit in das Siedegefass hat zurückfliessen lassen. Alsdann destillirt zwischen 300 und 310° ein fast farbloses

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2346.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 34.

Oel über, welches im Kühlrohr sofort krystallinisch erstarrt. Bei längerer Destillation färbt sich der Retorteninhalt und die Dämpfe dunkler, indem eine weniger leicht erstarrende gelbe Substanz mit übergeht.

Das Destillat ist zum grossen Theil in siedendem Wasser löslich; alkalische Mittel lösen es schon in der Kälte, Mineralsäuren fällen es aus dieser Lösung krystallinisch. Die hierauf mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirte Säure zeigte alle Eigenschaften der Zimmtsäure. Der Schmelzpunkt lag bei  $133^{\circ}$ , der Siedepunkt bei  $303\text{--}304^{\circ}$  (korr.); ihre wässrige Lösung reducirte Permanganatlösung unter Auftreten von Bittermandelölgeruch schon in der Kälte.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	73.09	72.97 pCt.
H	5.54	5.40 »

Zur weiteren Identificirung mit Zimmtsäure wurde die Säure noch in ihr Kalksalz verwandelt. Dasselbe wurde in den bekannten schönen Nadeln mit drei Molekülen Krystallwasser erhalten.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$
H <sub>2</sub> O	13.41	13.91 pCt.
im entwässerten Salz		
Ca	12.12	11.97 »

Die Angabe von E. Kopp<sup>1)</sup>, dass eins der drei Wassermoleküle des zimmtsauren Kalks an der Luft entweicht, kann ich übrigens, wenigstens für die gewöhnliche Zimmertemperatur ( $17\text{--}20^{\circ}$ ) und eine Zeitdauer von 36 Stunden nicht bestätigen. Auch die Angaben von Kraut<sup>2)</sup> über die Löslichkeit des zimmtsauren Kalks in Wasser weichen ziemlich stark von meinen Befunden ab. Nach Kraut soll 1 Theil zimmtsaurer Kalk (auf wasserfreies Salz berechnet) sich bei  $13^{\circ}$  in 601, bei  $17.5^{\circ}$  in 608 Theilen Wasser lösen. Dagegen fand ich die Löslichkeit meines Kalksalzes (auf wasserfrei berechnet) bei  $19^{\circ}$  gleich 1 Theil in 430 Theilen Wasser, oder für das Salz mit 3 Molekülen Krystallwasser gleich 1 Theil in 370 Theilen Wasser. Dieselben Zahlen fand ich im Mittel mehrerer unter sich gut stimmender Löslichkeitsbestimmungen, welche ich zur Controlle mit aus Bittermandelöl dargestelltem zimmtsauren Kalk ausführte.

Die Umwandlung der  $\gamma$ -Isatropasäure in Zimmtsäure bei der Destillation verläuft ziemlich glatt. Doch wird dabei stets eine gewisse Menge eines in Alkali unlöslichen Productes, wahrscheinlich Distyryl, gebildet.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 53, 634.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 112.

$\delta$ -Isatropasäure liefert bei der Destillation ebenso Zimmtsäure, nur scheint dabei etwas mehr des unlöslichen Products aufzutreten als bei der Destillation der  $\gamma$ -Säure.

Der Uebergang der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Isatropasäure in Zimmtsäure bei der Destillation erklärt nun auch meine früheren (l. c.) Beobachtungen über das eigenthümliche Verhalten ihrer Aether bei der Dampfdichtebestimmung und die für diese Aether gefundenen Dampfdichten. Wenn der  $\gamma$ -Isatropasäuremethyläther auch »fast unverändert überdestillirt«, wovon ich mich von Neuem überzeugt habe, so geht er bei der in der Dampfdichtebestimmung stattfindenden Ueberhitzung doch allmählich in Zimmtsäureäther über. Bei dem  $\delta$ -Isatropasäuremethyläther, der die der monomolecularen Formel entsprechende Dichte weit schneller (l. c.) erreicht, habe ich jetzt durch den Versuch festgestellt, dass er bei andauerndem Erhitzen geradeauf in Zimmtsäuremethyläther übergeht. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Zimmtsäuremethyläthers wurde bei  $34^\circ$  (angegeben  $36^\circ$ ), derjenige der aus ihm dargestellten Säure, welche Kaliumpermanganat in der Kälte unter Auftreten von Bittermandelölgeruch reducirte, bei  $133^\circ$  gefunden.

#### $\gamma$ - und $\delta$ -Isatropasäureanhydrid und deren Umwandlungen.

(Gemeinsam mit Hrn. W. Drory bearbeitet.)

Diese Anhydride erhält man am besten nach dem für die Darstellung von Campfersäureanhydrid von Maissen <sup>1)</sup> angegebenen Verfahren mittelst Essigsäureanhydrids und entwässerten Natriumacetats.

Als vortheilhafteste Reactionsbedingung erwies sich dreistündiges Erhitzen im siedenden Wasserbade von 3 Theilen Isatropasäure mit 4 Theilen Natriumacetat und 10 Theilen Essigsäureanhydrid.

Nach der Reaction wird die erkaltete Masse mit Wasser und wenig Soda angerieben, um die freien Säuren wegzuschaffen. Man erhält auf diese Weise ohne Weiteres ca. 85 pCt. der theoretischen Ausbeute an Isatropasäureanhydrid.

$\gamma$ -Isatropasäureanhydrid,  $(C_9H_7O)_2O$ . Dasselbe wird am besten aus Benzollösung durch Ligoïnzusatz oder, in wenig Chloroform gelöst, durch Alkoholzusatz umkrystallisirt.

Es erscheint in hübschen, weissen Nadeln, welche bei  $191^\circ$  schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$
C	78.14	77.58	77.70 pCt.
H	5.41	5.11	5.04 »

<sup>1)</sup> Jahresber. 1880, 880. — Für die Zimmtsäureanhydridarstellung eignet sich dieses Verfahren weniger gut, als das von mir, diese Berichte XXI, 3373, angegebene.

Bei der Destillation giebt das  $\gamma$ -Isotropasäureanhydrid Zimmtsäure und einen Kohlenwasserstoff.

$\varepsilon$ -Isotropasäure,  $C_9H_8O_2$ . Beim Erwärmen mit Alkali wird das Anhydrid leicht gelöst und in eine Säure verwandelt, die durch Salzsäure ausgefällt wird. Sie lässt sich leicht aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiren, wobei sie in hübschen Nadelchen erscheint. Ihr Schmelzpunkt liegt constant bei  $228^{\circ}$ . Die Analysen zeigen, dass auch ihr die Formel  $C_9H_8O_2$  zukommt.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.09	73.08	72.97 pCt.
H	5.52	5.57	5.41 »

Die Säure ähnelt, bis auf den abweichenden Schmelzpunkt, der  $\gamma$ -Isotropasäure sehr. Wie diese ist sie auch in heissem Wasser sehr wenig, in Aether leicht löslich; sie bildet ein in Wasser leicht lösliches Baryumsalz und wird von Permanganatlösung nicht zu Bittermandelöl oxydirt. Bei der Destillation geht sie in Zimmtsäure über. Sie soll vorläufig als  $\varepsilon$ -Isotropasäure bezeichnet werden.

Dieselbe Säure entsteht auch bei der Zerlegung von  $\gamma$ -Isotropasäureanhydrid mit Salzsäure im Rohr bei  $160^{\circ}$ . Um ihre Individualität von der  $\gamma$ -Säure noch sicherer zu unterscheiden, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der  $\varepsilon$ -Säure ihr Methyläther dargestellt.

Aus verdünntem Methylalkohol krystallisirt derselbe in glänzenden Nadeln, welche bei  $126^{\circ}$  schmelzen, und auch in kaltem Methylalkohol und Eisessig ziemlich löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2CH_3$
C	74.15	74.07 pCt.
H	6.36	6.17 »

$\gamma$ -Isotropasäuremethyläther schmilzt dagegen bei  $174^{\circ}$ , und ist in kaltem Alkohol oder Eisessig sehr schwer löslich.

Auch bei Acylirungen erzeugt das  $\gamma$ -Isotropasäureanhydrid ein Derivat der  $\varepsilon$ -Säure (siehe die folgende Abhandlung), es musste daher zunächst zweifelhaft bleiben, ob das Anhydrid, aus dem letztere entstanden war, als das der  $\gamma$ - oder der  $\varepsilon$ -Säure anzusehen sei.

Behufs weiteren Aufschlusses über dieses Verhältniss wurde daher der Versuch angestellt, auch das Anhydrid der  $\varepsilon$ -Säure zu erhalten. Unter den obigen Verhältnissen ging dabei die  $\varepsilon$ -Säure sehr leicht in ein Anhydrid über, welches mit dem  $\gamma$ -Säureanhydrid vollständig identisch war. Es schmolz bei  $191^{\circ}$  und gab mit Alkali erwärmt glatt  $\varepsilon$ -Säure.

Bei der Analyse ergab das Anhydrid:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$
C	77.63	77.69 pCt.
H	5.27	5.04 »

Hiernach kann man das  $\gamma$ -Anhydrid auch vielleicht besser als  $\varepsilon$ -Anhydrid bezeichnen.

$\delta$ -Isatropasäureanhydrid,  $(C_9H_7O)_2O$ . Das nach obiger Vorschrift dargestellte Anhydrid ist in allen nicht wässrigen Lösungsmitteln äusserst löslich. Es hinterbleibt beim Verdunsten der Benzollösung leicht harzig, und reinigt sich daher schwieriger, am besten in der Weise, dass man das trockene Anhydrid in sehr wenig Benzol löst, durch mässigen Ligroinzusatz braune harzige Verunreinigungen fällt und das Filtrat freiwillig verdunsten lässt. Die rückständigen, noch etwas harzigen Krystalle werden abgepresst und nochmals in gleicher Weise behandelt. Hierauf krystallisirt das Anhydrid in rhombischen Kryställchen, die bei  $116^\circ$  schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$
C	77.52	77.70 pCt.
H	5.15	5.04 »

Dieses Anhydrid bildet beim Lösen in Alkali und Ausfällen durch Säure quantitativ wieder  $\delta$ -Isatropasäure zurück, die an ihrem bei  $206^\circ$  liegenden Schmelzpunkt und ihrem unlöslichen Baryumsalz leicht erkannt wurde.

Auch die Anhydride der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure sollen demnächst dargestellt und auf ihre Spaltsäuren untersucht werden.

#### Verhalten von $\gamma$ - und $\delta$ -Isatropasäure gegen concentrirte Schwefelsäure

(gemeinsam mit Herrn Dr. O. Bergami bearbeitet).

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass  $\gamma$ - und  $\delta$ -Isatropasäure sich bei der Destillation ganz abweichend von der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure verhalten, welche letzteren dabei nach Fittig Atronol, Atronsäure und andere complicirte Verbindungen liefern. Zum weiteren Vergleich haben wir noch die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf  $\gamma$ - und  $\delta$ -Isatropasäure untersucht. Bei derselben werden einfach Monosulfosäuren der Formel  $C_9H_7O_2(SO_3H)$  gebildet; während  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure nach Fittig sich ganz anders verhalten, indem sie Isatronsäure und Atronylensulfosäure geben.

$\gamma$ -Isatropasulfosäure. Wenn  $\gamma$ -Isatropasäure 3 Stunden lang mit dem 8—10fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf  $80^\circ$  erwärmt wird, so bilden sich zwei isomere Sulfosäuren.

Wird das Reactionsproduct mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt und dann auf dem Wasserbade eingedampft, so krystallisirt die eine (a) nach dem Erkalten bei längerem Stehen in feinen Nadelchen aus, während die andere (b) in Lösung bleibt.

$\gamma$ -Isotropasulfosaures Baryum (a),  $C_8H_6\langle\begin{smallmatrix} CO_2 \\ SO_3 \end{smallmatrix}\rangle Ba + 2 aq.$

Die beiden isomeren Sulfosäuren lassen sich auch leicht durch ihre Baryumsalze trennen und erkennen. Das Baryumsalz der vorwiegend entstehenden Säure a besitzt nämlich die charakteristische Eigenschaft, in kaltem Wasser sehr leicht, in kochendem aber schwer löslich zu sein, so dass die kalt gesättigte wässrige Lösung beim Sieden das Salz fast vollständig ausscheidet. Diese Eigenschaft wird auch zur Reinigung der Substanz benutzt. Das Salz stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, das in Alkohol unlöslich ist. Es enthält, bei 120° getrocknet, 2 Moleküle Krystallwasser, die erst beim Erhitzen auf 160° entweichen.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6BaSO_5 + 2 H_2O$
	I.	II.	
C	26.41	—	27.07 pCt.
H	2.62	—	2.51 »
Ba	34.33	34.29	34.33 »
S	7.67	—	8.12 »
H <sub>2</sub> O bei 160°	8.84	—	9.02 »

Nach dem oben über die Isotropasäuren Mitgetheilten konnte diese Isotropasulfosäure auch etwa die  $\epsilon$ -Sulfosäure oder auch eine der Sulfozimmensäuren sein. Letzteres scheint indessen nicht der Fall zu sein, da weder der Krystallwassergehalt noch das Verhalten der wässrigen Lösung des Baryumsalzes mit den Angaben über die bisher bekannten Sulfozimmensäuren<sup>1)</sup> stimmt. Namentlich reducirt auch unsere Säure a Kaliumpermanganatlösung nicht. Ueber die zu Grunde liegende nicht sulfurirte Säure müssen wir uns indessen noch reservirt ausdrücken, da es uns bisher nicht gelang, die Sulfurylgruppe abzuspalten und dadurch zu der zu Grunde liegenden Säure zurückzugelangen. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure blieb nämlich die Isotropasulfosäure bis 160° unverändert, bei 220° aber ging sie unter beginnender Verkohlung in ein Isomeres, mit normaler Löslichkeit des Baryumsalzes, über, welches mit der Säure b identisch zu sein scheint, die bei der Behandlung der  $\gamma$ -Isotropasäure mit Schwefelsäure neben der Sulfosäure a entsteht.

Das Isomere (b) giebt ein in heissem und kaltem Wasser leicht lösliches Baryumsalz, welches bei 120° gleichfalls 2 Molekül Krystallwasser zurückhält.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6BaSO_5 + 2 H_2O$
	I.	II.	
Ba	33.92	34.34	34.33 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 173, 8.

Diese Verbindung reducirt schon in der Kälte, sehr stark beim Erwärmen Kaliumpermanganatlösung und könnte sich daher möglicherweise als eine Sulfozimmitsäure herausstellen.

Ein sehr ähnliches Baryumsalz von derselben Zusammensetzung giebt auch die  $\delta$ -Isatropasäure:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6BaSO_5 + 2aq$
Ba	34.44	34.33 pCt.

Ueber diese Sulfosäuren, wie über die leicht fassbaren Producte ihrer Kalischmelzen wird demnächst berichtet werden.

Organisches Laboratorium der königl.-technischen Hochschule zu Berlin.

## 28. C. Liebermann: Ueber einige weitere Cocaïne.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das  $\gamma$ -Isatropasäureanhydrid hatte ich, ehe ich seine Spaltung in  $\epsilon$ -Isatropasäure kannte (siehe vorige Abhandlung), wesentlich in der Absicht dargestellt, um mittelst desselben vom Ecgonin aus das Isatropylcocaïn, welches ich früher als Nebenproduct des Cocaïns aufgefunden hatte, künstlich wieder aufzubauen.

Zwecks dessen wurden 2 Theile Ecgonin, 1 Theil Wasser und 2 Theile  $\gamma$ -Isatropasäureanhydrid 3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Aus dem Reactionsproduct nahm kaltes Wasser nur geringe Mengen unverändertes Ecgonin auf, zum Zeichen, dass Isatropylecgonin, falls es entstanden war, in Wasser unlöslich sein musste. Um die Anwesenheit von Isatropylecgonin zu erkennen, wurde darauf eine Probe der mit kaltem Wasser erschöpften Reactionsmasse mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Da diese Lösung mit Platin- und Goldchlorid Niederschläge gab — was Ecgonin nicht thut — so war damit die Anwesenheit von Isatropylecgonin festgestellt.

Ohne das Isatropylecgonin zu isoliren, wurde dasselbe nun sogleich in Isatropylcocaïn übergeführt, indem die vom Ecgonin durch Ausziehen mit Wasser befreite und auf verglühtem Porzellan getrocknete Mischung von Isatropasäure und Isatropylecgonin in wenig Methylalkohol gelöst und die Lösung, mit Salzsäuregas gesättigt, über Nacht stehen gelassen wurde. Dabei schied sich etwas Isatropasäureester aus, von dem filtrirt wurde. Aus dem Filtrat wurden dann Methylalkohol und Salzsäure im Luftpumpenexsiccator über Kalk und Schwefelsäure grossentheils entfernt, der Rückstand mit Wasser ver-