

flächen mit der Basis und dem Orthopinakoïd gebildet werden, ergaben bei der Messung um 2—3<sup>o</sup> schwankende Werthe.

	Beobachtet	Berechnet
a : c = (100) : (001)	= 84 <sup>o</sup> 20'	—
a : s = (100) : (101)	= 72 <sup>o</sup> 35'	—
w : w = ( $\bar{1}$ 33) : ( $\bar{1}$ 33)	= 79 <sup>o</sup> 8'	—
w : a = ( $\bar{1}$ 33) : ( $\bar{1}$ 00)	= 80 <sup>o</sup> 30'	80 <sup>o</sup> 2'
v : v = ( $\bar{3}$ 11) : ( $\bar{3}$ 11)	= 80 <sup>o</sup> 20'	79 <sup>o</sup> 54'
r : c = ( $\bar{1}$ 03) : (001)	= 18 <sup>o</sup> 20'	18 <sup>o</sup> 39'
t : a = ( $\bar{3}$ 01) : ( $\bar{1}$ 00)	= 19 <sup>o</sup> 0'	19 <sup>o</sup> 13'

Spaltbarkeit deutlich nach dem Orthopinakoïd.

Organisches Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

## 29. H. Frankfeld: Ueber das Vorkommen von Zimmtsäure unter den Spaltproducten von Rohcocaïnen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Anschluss an seine Arbeiten über die Nebenalkaloïde des Cocaïns <sup>1)</sup> übertrug mir Hr. Prof. Liebermann die Untersuchung eines Gemisches von Rohsäuren, welche bei einer technischen Spaltung von Nebenbasen des Cocaïns mittelst Salzsäure erhalten worden waren. Und zwar war für diese Zersetzung die Gesamtheit der amorphen Nebenbasen benutzt worden, welche aus den alkoholischen Auszügen der Cocablätter nach dem Auskrystallisiren des Cocaïns erhalten wurden. Unter diesen Basen befanden sich daher auch die durch Permanganat reducirbaren und es war also zu hoffen, dass sich in dem Säuregemisch auch Zimmtsäure würde auffinden lassen, für den Fall, dass wirklich Cinnamylcocaïn einen Bestandtheil der Rohcocaïne ausmacht, wie Liebermann annimmt <sup>2)</sup>.

Es ist mir nun in der That gelungen, in diesem Säuregemisch beträchtliche Mengen Zimmtsäure aufzufinden.

Das mir übergebene Rohsäuregemisch stellte eine dunkle schmierige Masse dar, welche in kohlen-sauren Alkalien und Ammoniak nur theilweise löslich war. Der unlösliche Theil bestand aus Säureäthern,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2342.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3376.

welche sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkohol und Salzsäure aus den Spaltsäuren gebildet hatten. Durch Kochen mit Alkalien liessen sich diese in die Säuren überführen.

Die Verarbeitung des Rohmaterials geschah in folgender Weise:

Dasselbe wurde solange mit beträchtlichen Mengen Wasser ausgekocht, als noch namhafte Mengen Säuren in die wässrige Lösung übergingen.

Der in Wasser unlösliche Rückstand gab an kaltes verdünntes Alkali die freien Säuren ab, welche aus  $\gamma$ - und  $\delta$ -Isatropasäure, mit vorwiegenden Mengen  $\gamma$ -Säure, bestanden. Die Trennung wurde nach Liebermann mittelst Barytwasser ausgeführt.

Das rückständige harzige Aethergemisch wurde durch kochendes Alkali zerlegt und die in Lösung gegangenen Säuren ausgefällt. Sie bestanden aus  $\gamma$ - und  $\delta$ -Säure mit vorwiegenden Mengen  $\delta$ -Säure.

Die bei der ersten Operation durch siedendes Wasser extrahirte Säure wurde durch Erkaltenlassen und weitere Concentration fractionirt auskrystallisirt. Sie bestand wesentlich aus roher Zimmtsäure, wenigstens konnte, ausser kleinen Mengen Benzoësäure, keine weitere Säure nachgewiesen werden.

Die Zimmtsäure wurde mittelst Marmorpulver in ihr Calciumsalz übergeführt, und dieses mehrmals krystallisirt.

Die daraus gewonnene Zimmtsäure besass die bekannten Eigenschaften. Ihr Schmelzpunkt lag bei  $133^{\circ}$ , ihr Siedepunkt bei  $302^{\circ}$  (uncorr.); Kaliumpermanganatlösung oxydirte sie in der Kälte zu Bittermandelöl.

Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.92	72.70 pCt.
H	5.40	5.74 »

Das lufttrockene Kalksalz enthält 3 Moleküle Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$
$H_2O$	13.44	13.91 pCt.
Ca	10.30	10.62 »

Um mich zu überzeugen, dass die Zimmtsäure ein ursprünglicher Bestandtheil des Säuregemisches und nicht etwa durch die lange Behandlung mit siedendem Wasser aus  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Isatropasäure entstanden war, wurden beide Säuren 12 Stunden lang mit kochendem Wasser behandelt; sie gehen dabei nicht in Zimmtsäure über, sondern bleiben völlig unverändert.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.