

24. C. Liebermann: Ueber die Isozimmtsäure, eine in Nebenalkaloïden des Cocaïns vorkommende Säure.

[I. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Dezember vom Verfasser.)

Seitdem durch die technische Ausführung des von Giesel und mir ¹⁾ angegebenen Verfahrens zur Verarbeitung der Nebenalkaloïde des Cocaïns auf Ecgonin, die früher von mir untersuchten Spaltsäuren dieser Nebenalkaloïde in grösseren Mengen zur Verfügung stehen, lag für mich der Wunsch nahe, das Gesamtbild der Spaltsäuren, und damit das der zugehörigen Nebencocaïne, durch Feststellung auch der neben den Hauptsäuren (α - und β -Truxill- und Zimmtsäure) in geringer Menge auftretenden Nebensäuren zu vervollständigen.

Trotz mancher Anzeichen für das Vorhandensein derartiger Nebensäuren gelang es aber nicht ohne Weiteres, sie aus dem Gemisch der abgeschiedenen Gesamtsäuren rein zu erhalten. Erst nach verschiedenen Anläufen wurde eine Säurefraction ermittelt, welche für eine solche Abscheidung genügend reich an neuen Säuren war. Diese Fraction wurde in der Weise erhalten, dass man die nach der Spaltung der Nebenalkaloïde durch Salzsäure ausgeschiedene Hauptsäuremenge durch Filtration entfernte, und dann die in den sauren Filtraten noch gelöst gebliebenen Säuren mit Aether ausschüttelte. Der abgehobene Aether hinterliess nun nach dem Abdestilliren ein halböliges Säuregemisch, welches sich durch eben diese äussere Eigenschaft von den früher erhaltenen festen Säureportionen unterschied.

38 kg Nebenalkaloïde lieferten übrigens bei ihrer Zersetzung nur etwa 7—800 g an dieser Säurefraction, die noch ein weitläufiges Gemisch vieler Substanzen war. Die weitere Zerlegung dieses Gemisches geschah zunächst durch mechanische Trennung der festen von den flüssigen Bestandtheilen mittelst der Saugpumpe. Die hier abgeschiedenen beträchtlichen Mengen fester Säuren bestanden hauptsächlich aus Zimmtsäure nebst kleineren Antheilen von α - und β -Truxillsäure und von Benzoësäure. Da dieselben ein weiteres Interesse nicht besaßen, so wurde nur der ölige Theil weiter verarbeitet. Mehrtägiges Verweilen des letzteren im Eisschrank bewirkte dann eine neue nicht unbeträchtliche Ausscheidung krystallinischer Massen, die gleichfalls an der Pumpe abgesaugt wieder vorwiegend aus Zimmtsäure mit geringen Beimischungen schwer davon abtrennbarer anderer Säuren bestanden und deshalb gleichfalls beseitigt wurden. Das übrigbleibende, nur noch 3—400 g betragende Oel schied jetzt auch in der Kälte nichts mehr aus.

¹⁾ Deutsches Patent No. 47602 vom 14. August 1888.

In Wasser unlöslich, löste es sich in kalter Sodalösung völlig klar auf, bestand also lediglich aus Säuren und war frei von Säureäthern, die man gemäss der Herkunft des Materials hier wohl erwarten konnte.

Eine zweite zur Verarbeitung gelangende ähnliche Portion enthielt übrigens in dem so gewonnenen Oel neben den öligen Säuren auch noch Säureäther, und wurde daher zunächst von diesen dadurch befreit, dass das Oel, in Soda gelöst, mit Aether, der die Säureester aufnahm, erschöpfend ausgeschüttelt wurde. Nach Entfernung des Aethers wurden aus der Sodalösung durch Salzsäurezusatz die Säuren wieder frei gemacht.

Dieses ölige Säuregemenge lässt kalter Petroläther grösstentheils ungelöst, entzieht ihm aber eine Säure, die beim Verdunsten des abgehobenen Petroläthers in schönen glasglänzenden Formen krystallisirt. Um einer vollkommenen Verdunstung des Petroläthers auch bei gewöhnlicher Temperatur sicher zu sein, kamen hier, wie überall, wo im Folgenden von Petroläther die Rede ist, ausschliesslich diejenigen Fractionen desselben zur Verwendung, welche vorher im Wasserbade bei 60—70° überdestillirt waren.

Diese krystallisirende Säure lässt sich der öligen nur durch oft wiederholtes Ausschütteln mit Petroläther, und, wie es scheint, nicht ganz vollständig entziehen. Zuletzt wurde daher noch mit warmem Petroläther ausgezogen. Die gewonnene krystallisirte Rohsäure wurde auf Thonplatten abgesaugt. Im Ganzen wurden von dieser rohen Säure etwa 120 g erhalten. Der in Lignoïn unlösliche, ölig bleibende Rückstand wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

Die so dargestellte krystallisirende Säure erregte meine Aufmerksamkeit vor allem dadurch, dass sie bei einer vorläufigen Analyse die Zusammensetzung der Zimmtsäure zeigte und mit dieser auch die Eigenschaft theilte, in alkalischkohlenaurer Lösung Kaliumpermanganat schon in der Kälte auf's Lebhafteste unter Auftreten intensiven Bittermandelölgeruchs zu reduciren. Dennoch konnte sie keine Zimmtsäure sein, sowohl wegen ihres bei etwa 50° liegenden Schmelzpunkts — Zimmtsäure schmilzt bei 133° —, als auch wegen der völlig abweichenden Löslichkeit in verdünntem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, welche Mittel Zimmtsäure äusserst wenig, die neue Säure aber spielend lösen. Da sie nach den angegebenen Eigenschaften auch nicht Atropasäure sein konnte, so blieb nur noch die Möglichkeit, dass sie entweder, wie ihr einheitliches Aussehen vermuthen liess, eine neue Zimmtsäure, oder dass sie ein Gemisch mehrerer Säuren sei, welches zufällig die Zusammensetzung der Zimmtsäure besitzt. Hierbei wäre der niedrige Schmelzpunkt wohl durch das analoge Verhalten erklärlich gewesen, welches Gemische gerade ähnlich zusammengesetzter Säuren,

wie der Phenylpropionsäure und Phenylelessigsäure bezüglich des Sinkens des Schmelzpunkts¹⁾ zeigen.

Die folgenden Untersuchungen gehen daher nach zwei Richtungen. Erstens auf Gewinnung ganz einheitlicher Säure, d. h. auf völlige Abtrennung ihrer etwaigen Begleiter und namentlich der Zimmtsäure. Bezüglich dieses ersten Punktes mag hier gleich bemerkt werden, dass, soweit diese Versuche auch fortgesetzt wurden, die gereinigte Säure immer dieselbe Zusammensetzung und denselben Character beibehielt. Beides wäre, da hier oft grosse Mengen Substanz absichtlich beseitigt wurden, bei einem Gemisch doch wohl nicht möglich gewesen. Da diese Säure ausserdem unter verschiedenen Reactionsbedingungen, wenn auch nicht immer quantitativ, in Zimmtsäure oder deren Derivate übergang, so schien es nicht unwahrscheinlich, dass es sich hier um eine labilere Zimmtsäure, vielleicht um die durch die neueren stereochemischen Theorien mehr in den Vordergrund gerückte, bisher vergeblich gesuchte, Isozimmtsäure handle.

Die zweite Art der Beweisführung für die Individualität der neuen Säure ist dann im Folgenden in der Richtung angestrebt, dass Säuremischungen der ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften nach hier hauptsächlich in Betracht kommenden Säuren künstlich dargestellt, in ihren Eigenschaften mit der neuen Säure verglichen und den bei dieser angewandten Reinigungs- und Trennungsmethoden unterworfen wurden. Dabei waren, nach den an der neuen Säure gewonnenen Analysenergebnissen nur solche Mischungen in Betracht zu ziehen, welche für die freie Säure, wie für die Salze zu denen der Zimmtsäure nahe liegenden Zahlen führen konnten, und bei welchen zugleich die Anwesenheit oder der Uebergang in Zimmtsäure möglich erschien.

Im folgenden experimentellen Theil sind nach einander 1) die nach den obigen Gesichtspunkten vorgenommene Reindarstellung der neuen Säure, 2) die analytischen Belege und das chemische Verhalten der neuen Säure, 3) die Controllversuche mit Säuregemischen, endlich 4) ein weiteres natürliches Vorkommen derselben Säure abgehandelt. Aus dem gesammten Material ziehe ich den Schluss, dass in der That hier die Isozimmtsäure vorliegt, und werde mich daher im Folgenden dieses Namens für die neue Säure bedienen. An einigen Stellen, namentlich bezüglich der Abkömmlinge der neuen Säure lässt allerdings die Durchführung der Untersuchung noch Einiges zu wün-

¹⁾ 65 pCt. Phenylelessigsäure (Schmp. 76°) und 35 pCt. Hydrozimmtsäure (Schmp. 48°) schmelzen bereits bei 21° (H. Salkowski, diese Berichte XVIII, 321). — Als ich hintereinander je 1 Theil Zimmtsäure, Atropasäure und Hydrozimmtsäure durch Zusammenreiben mischte, blieb die Mischung fest, beim Hinzureiben von 1/2 Theil Phenylelessigsäure wurde sie aber sogleich butterweich.

schen übrig. Da aber das mir zu Gebote stehende Material augenblicklich fast aufgebraucht ist, so muss ich die Weiteruntersuchung bis zur Ergänzung desselben verschieben.

Für die Reinigung der Isozimmtsäure wurden namentlich zwei Mittel angewandt, welche speciell die Trennung von der Zimmtsäure im Auge hatten. Das eine derselben ist der nämliche, niedrig siedende Petroläther, mit dem die Isozimmtsäure bereits der öligen Säure entzogen worden war, so dass auch schon hierbei sich eine Trennung von Zimmtsäure vollzieht. Dieselbe Trennung wurde aber auch später noch mehrmals wiederholt. Mit Bezug auf dieses Lösungsmittel wurde constatirt, dass 100 Theile kalter Petroläther nur 0.095 Theile Zimmtsäure lösten, während 100 Theile desselben Lösungsmittels 17 Gewichtstheile Isozimmtsäure aufgenommen hatten, ohne noch den Sättigungspunkt erreicht zu haben¹⁾. Als zweites Trennungsmittel diente die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze in kaltem Wasser. Während wasserfreier zimmtsaurer Kalk sich meinen früheren²⁾ Bestimmungen zufolge erst in 430 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst, enthielten bei derselben Temperatur gesättigte wässrige Lösungen 1 Theil iso- zimmtsaurer Kalk in 8 Theilen Wasser.

Demnach wurde so verfahren, dass die rohe neue Säure mit möglichst wenig kaltem Petroläther unter Beseitigung der schwerlöslichen Antheile aufgenommen und durch freiwillige Verdunstung wiedergewonnen wurde. 1 Theil der feingepulverten Säure wurde dann mit 3 Theilen sehr feinen Marmorpulvers und 25 Theilen kaltem Wasser zusammengerieben und unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde vom Marmorpulver abfiltrirt und dasselbe mit kleinen Mengen Wassers ausgespritzt. Reine neue Säure ging unter diesen Umständen vollständig als Kalksalz in Lösung, während bei Anwesenheit grösserer Mengen Zimmtsäure diese in reichlicher Menge beim abfiltrirten Marmorpulver zurückblieb und durch Auflösen desselben in Salzsäure leicht nachgewiesen werden konnte.

Zur weiteren Reinigung wurde nun die vom Marmorpulver abfiltrirte wässrige Lösung des Kalksalzes auf dem Wasserbade vorsichtig — auf mehrere Schalen vertheilt — eingedampft, und mehrere aufeinanderfolgende Anschüsse an Kalksalz beseitigt. Nachdem zu-

¹⁾ Auf eine genaue Bestimmung der Löslichkeit der Isozimmtsäure in Petroläther wurde, um das Material zu sparen, vorläufig verzichtet; bemerkenswerth ist hierbei, dass Isozimmtsäure sich nur dann leicht in kaltem Petroläther löst, wenn die Krystalle äusserst fein gepulvert worden sind. — Schwefelkohlenstoff zeigt einen ähnlichen Löslichkeitsunterschied für Zimmtsäure und Isozimmtsäure. Isozimmtsäure ist darin zerfliesslich, während 100 Theile kalter Schwefelkohlenstoff nur 0.86 Theile Zimmtsäure aufnehmen.

²⁾ Diese Berichte XXII, 125.

letzt auf ein sehr kleines Volumen gebracht und dadurch beim Erkalten das meiste Kalksalz auskrystallisirt war, wurde dieser Rest mit wenig kaltem Wasser aufgenommen, und auch hier nochmals das Schwerlösliche durch Filtriren entfernt. Bei unreinerer Rohsäure wurde ganz zur Trockene verdampft, und mit kaltem Wasser wieder aufgenommen. Die letztbeseitigten Portionen waren bei diesem Verfahren schon sehr reich an Isozimmtsäure, doch wurde die Abscheidung absichtlich so weit getrieben, um der Entfernung jeder Spur Zimmtsäure sicher zu sein. Ueberhaupt wurde das Reinigungsverfahren so lange wiederholt, bis die Säure sich mit Marmorpulver und ihrem 50fachen Gewicht Wasser in der Kälte vollständig löste und das abgedampfte Kalksalz in wenig kaltem Wasser wieder vollständig löslich war. Aus dieser letzteren Lösung wurde durch Salzsäure eine Säure frei gemacht, welche sich zuerst als Milch abschied, dann in ein farbloses Oel übergang und bald darauf krystallinisch erstarrte. Diese Säure wurde zuerst mit Aether, in den sie sehr leicht übergeht, aufgenommen und nach dessen Verdunstung nochmals aus Petroläther krystallisirt.

Die Eigenthümlichkeit, die Säure beim Zusatz von Mineralsäuren ölig auszuscheiden, zeigte meist schon die erste kalte Kalksalzlösung, namentlich aber auch die zuletzt beseitigten Kalkanschüsse, weil sie sehr reich an der neuen Säure sind. Auch wurden diese Portionen später für sich auf die neue Säure weiter verarbeitet.

Isozimmtsäure krystallisirt aus Petroläther beim Verdunsten in wasserklaren Krystallen, die bei 45—47° schmolzen. Dies ist aber nicht der richtige, sondern ein wahrscheinlich durch die erstlilige Ausscheidungsart der Substanz herabgedrückter Schmelzpunkt. Der richtige liegt bei 57°. Uebergiesst man nicht allzufein gepulverte Substanz mit kaltem Petroläther, wobei die dickeren Stückchen der Auflösung eine Zeit lang widerstehen, so schmelzen letztere richtig. Sie lassen sich dann aus sehr wenig warmem Petroläther sehr schön krystallisirt erhalten. Dass aber beiderlei Substanzen identisch sind, zeigt sowohl die Analyse, wie die krystallographische Messung und das übrige chemische Verhalten derselben. Die Analyse ergab scharf die Zahlen der Zimmtsäure.

	Gefunden					Ber. für $C_9H_8O_2$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	72.89	72.97	72.69	72.56	72.67	72.97 pCt.
H	5.40	5.41	5.57	5.56	5.65	5.40 »

Die Zusammenstellung enthält sämmtliche mit der Substanz ausgeführte Analysen. Jede Analysensubstanz rührte von einer gewissen Reinigung, die ersten Analysen von einer anderen technischen

Darstellung des Ausgangsmaterials her als die letzten. I—IV ist mit Substanz vom Schmelzpunkt 44—46°, V mit solcher vom Schmelzpunkt 57° angestellt. II und V sind von demselben Material, welches zu den Krystallmessungen gedient hat.

Isozimmtsäure ist in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers sehr leicht löslich bis zerfliesslich. In Alkohol ist sie so stark löslich, dass sie bei etwas überschüssigem Alkohol durch Wasser nicht mehr ausgefällt wird. In diesen Lösungsverhältnissen unterscheidet sie sich ganz und gar von der Zimmt- und Atropasäure, die in kaltem Petroläther und Schwefelkohlenstoff Zimmtsäure fast unlöslich, Atropasäure schwer löslich sind und aus Alkohol bei Wasserzusatz sofort krystallisirt ausfallen. In Wasser ist sie mässig schwer löslich, ohne sich daraus besonders gut abzuscheiden.

Da Isozimmtsäure sehr leicht in Eisessig löslich ist, so wird eine Molecularbestimmung derselben nach der Methode von Raoult leicht ausführbar. Dieselbe ergab:

Gewicht des Eisessigs	12.6165 g	
Gewicht der Substanz	0.2487 g	
Erstarrungspunkt des Eisessigs . .	15.502°	
Erstarrungspunkt der Lösung . .	14.976°	
Depression	0.526°	
	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
M	147	148 pCt.

Die Isozimmtsäure ist daher monomolecular. Dass die Isozimmtsäure in der Lösung keine Veränderung oder Umlagerung erlitten hatte, ergab sich daraus, dass beim Abdampfen des Eisessigs auf dem Wasserbade die unveränderte Isozimmtsäure wiedergewonnen wurde.

Die Lösung der Isozimmtsäure in kohlensaurem Natron reducirt in der Kälte Kaliumpermanganat augenblicklich unter Bildung reichlicher Mengen Bittermandelöl. Fehling'sche Lösung reducirt sie nicht. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird die Säure nicht verändert.

Die Messungen der Krystallform der Isozimmtsäure verdanke ich Hrn. Privatdocenten Dr. A. Fock, der mir darüber Folgendes mittheilt:

Isozimmtsäure.

Die glänzenden farblosen Krystalle (Material von Analyse II, Schmp. 44—46°) sind bis zu 4 mm gross und zeigen eine ganz eigenthümliche Ausbildung. Die Mehrzahl der Individuen besitzt nur zwei ebene Flächen, deren parallele Gegenflächen überdies in der Regel fehlen. Die weitere Begrenzung dieser Gebilde wird durch vollständig gerundete Flächen bewirkt, deren gegenseitige Neigung natürlich nicht bestimmt werden konnte.

Das zuletzt erhaltene Präparat (Material von Analyse V, Schmp. 57°) besteht aus Krystallen, welche neben dem stets vorhandenen und einen Normalenwinkel von 54° 40' — 55° 40' einschliessenden Flächenpaar noch weitere Flächen in derselben Zone enthalten, welche es wahrscheinlich machen, dass die Substanz dem monosymmetrischen Systeme angehört. Im Uebrigen zeigen diese Gebilde, welche ein mehr prismatisches Aussehen haben, in der gleichen Weise wie die anderen Präparate, die gekrümmten Endflächen, so dass dem Beobachter auch nicht der geringste Zweifel an der Identität der verschiedenen Krystallisationen aufsteigt.

Sicher beobachtet und bestimmt wurden die folgenden Formen:

$$b = \{010\} \infty \mathbb{P} \infty, m = \{110\} \infty P \text{ und } n = \{120\}.$$

Die gekrümmten lassen sich, so weit sie deutlich hervortreten, als ein Klinodoma und eine vordere Hemipyramide charakterisiren.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	55° 10'	—
$m : n = (110) : (120) =$	18° 36'	18° 40'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Krystallform ist also weder die der Zimmtsäure, welche von Schabus ¹⁾ gemessen ist, noch die der Atropasäure, die ich aus Schwefelkohlenstoff in guten Krystallen erhalten konnte, noch die der Hydrozimmtsäure (aus Petroläther krystallisirt), die beide Hr. Dr. Fock gleichfalls zu messen die Güte hatte:

Atropasäure.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5702 : 0 : 1 : 0.7891.$$

$$\beta = 74^\circ 45\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty \mathbb{P} \infty, m = \{110\} \infty P, p = \{112\} - \frac{1}{2} P$$

$$\text{und } q = \{011\} \mathbb{P} \infty.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind meist prismatisch nach der Verticalaxe und dann bis 4 mm lang und 1 mm dick. Einzelne Individuen sind auch tafelförmig nach der Symmetrieebene und zeigen dann nicht die Verlängerung nach der Axe c. Von den Endflächen sind diejenigen der Hemipyramide meist grösser ausgebildet als jene des Klinodomas; nicht selten treten letztere ganz zurück. Ausser den genannten Formen machen sich noch zwei Klinodomen bemerkbar --

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1850, 392.

die Flächen des primären Domas sind meist nach denselben gestreift, doch konnten die Zeichen nicht mit Sicherheit ermittelt werden; das eine characterisirte sich als eine vicinale Form.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$57^{\circ} 38'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	$74^{\circ} 14'$	—
$c : m = (001) : (110) =$	$76^{\circ} 41'$	—
$c : p = (001) : (112) =$	$33^{\circ} 14'$	$33^{\circ} 1'$
$p : p = (112) : (\bar{1}\bar{1}\bar{2}) =$	$31^{\circ} 31'$	$31^{\circ} 20'$
$q : m = (011) : (110) =$	—	$61^{\circ} 52'$
$q : m = (011) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$83^{\circ} 40'$	$83^{\circ} 33'$
$p : m = (112) : (110) =$	$43^{\circ} 27'$	$43^{\circ} 40'$
$p : m = (112) : (110) =$	$62^{\circ} 40'$	$62^{\circ} 25'$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene.

Hydrozimmersäure.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, b = \{010\} \infty P \infty, m = \{110\} \infty P,$$

$$n = \{230\} \infty P^{3/2} \text{ und } l = \{130\} \infty P 3.$$

Die Krystalle sind meist lang prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu $\frac{1}{2}$ mm dick. Einzelne Individuen sind auch dünn tafelförmig nach einer Fläche der Prismenzone. Endflächen wurden nicht beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$a : m = (100) : (110) =$	$46^{\circ} 43'$	—
$a : n = (100) : (230) =$	$57^{\circ} 43'$	$57^{\circ} 50'$
$a : l = (100) : (130) =$	$72^{\circ} 38'$	$72^{\circ} 34'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Auslöschungsrichtungen des Lichtes auf den Prismenflächen sind geneigt gegen die Kanten.

Von den Salzen der Isozimmersäure ist bereits oben das Kalksalz erwähnt worden, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Das Baryumsalz ist gleichfalls, aber etwas schwerer, löslich. In der Lösung des Ammoniaksalzes bringen die Acetate von Kobalt, Mangan und Zink keine Niederschläge hervor, Kupferacetat giebt einen hellgrünlichen, Merkurinitrat einen weissen Niederschlag.

Das Kalksalz wird bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in glänzenden Krystallen erhalten. Zufällig war etwas zu spät bemerkt worden, dass das Salz bereits beim Liegen an der Luft einen Theil seines Wassergehalts verliert, in Folge dessen wurde nur der Wassergehalt bestimmt, den es vom lufttrockenen Zustand aus beim Erhitzen verliert. Derselbe betrug noch nahezu 3 Moleküle Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$
H_2O	12.97	13.91 pCt.

Das bei 125° entwässerte Kalksalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca$
Ca	12.35 12.24	11.97 pCt.

Das Kalksalz wird weder beim wiederholten Abdampfen der wässrigen Lösung noch beim Trocknen bei 125° umgelagert.

Isozimmtsaures Silber, $C_9H_7O_2Ag$. Kreideweisser, nicht lichtempfindlicher Niederschlag.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2Ag$
Ag	42.31	42.35 pCt.

Der aus letzterem Salz mittelst Jodmethyl dargestellte Isozimmtsäuremethyläther ist ein auch in der Kälte nicht erstarrendes farbloses Oel. Durch einen Krystall von Zimmtsäuremethyläther wird es nicht zum Erstarren gebracht.

Verhalten der Isozimmtsäure beim Erhitzen. Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die Isozimmtsäure, wenn man sie zum Sieden erhitzt. Das Sieden beginnt bei 265°, aber die in das absteigende Rohr des Luftkühlers gelangte Säure erstarrt darin sofort zur weissen Krystallmasse, während der Siedepunkt allmählich bis gegen 300° steigt, wobei fast Alles übergegangen ist. Wegen des hohen Erstarrungspunkts kann diese Säure offenbar keine Isozimmtsäure mehr sein. Im Destillat lässt die Trennung und Reinigung mit verdünntem Alkohol die Hauptmenge als Zimmtsäure erkennen. Bei einmaligem Ueberdestilliren von 1.5 g Substanz aus dem Fraktionir- kügelchen wurden 1.35 g = 90 pCt. Zimmtsäure erhalten. Durch längeres Sieden am aufsteigenden Kühlrohr die Umsetzung noch quantitativer zu gestalten, gelang nicht, da sich dabei bereits viel Styrol bildet. An demselben Umstand scheiterten die Versuche, die Umlagerung durch Erhitzen im Rohr quantitativ zu gestalten. Bei 140—150° fand eine Umlagerung überhaupt noch nicht statt. Bei 240° (14 Stunden lang) oder bei 280—300° (3 Stunden lang) war dieselbe zwar vollständig, aber beim Oeffnen war Druck von Kohlen- säure vorhanden, und die Röhren enthielten etwa 50 pCt. der ange- wandten Isosäure an Zimmtsäure, während der Rest als Styrol resp. Metastyrol isolirt werden konnte. Diese letzteren Resultate zeigen, dass und warum ein längeres Erhitzen ungünstig wirkt. In der That

lässt sich eine so gut wie quantitative Umwandlung der Isozimmtsäure in Zimmtsäure bewerkstelligen, wenn man Isozimmtsäure nur eben schnell für etwa eine Minute zum Aufkochen bringt.

Die so erhaltene Zimmtsäure zeigte ihre bekannten Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen. Sie schmolz unkrystallisirt bei 133° und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.76	72.97 pCt.
H	5.58	5.40 »

Mit Bezug auf die weiterhin behandelte Frage bezüglich des Verhaltens von Säuregemischen bemerke ich, dass die hier beobachtete Zimmtsäurebildung beim Erhitzen nicht von etwa beigemischter Hydrozimmtsäure herrühren kann, da letztere unzersetzt destillirt, und ebensowenig von Atropasäure, die, wie ich mich nochmals überzeigte, bei der Destillation nicht in Zimmtsäure übergeht.

Der ganze weitere chemische Charakter der Isozimmtsäure liegt in dieser Richtung des Uebergangs derselben in Derivate der gewöhnlichen Zimmtsäure. In einzelnen Reactionen geht diese Umwandlung nahezu quantitativ, wie bei der Addition von Wasserstoff, und von Salzsäure; in andern, wie bei der Addition von Brom und Bromwasserstoff, wird nur ein allerdings sehr beträchtlicher Theil in das Zimmtsäurederivat übergeführt, während der Rest in anderer, bisher nicht genügend erforschter Richtung verändert wird.

Verhalten der Isozimmtsäure gegen nascirenden Wasserstoff. Die Reduction wurde in der zweckmässigen Weise vorgenommen, die A. v. Baeyer¹⁾ bei Gelegenheit der Darstellung der Hydroterephtalsäuren angiebt. Isozimmtsäure (1 Th.) wird in wenig Soda gelöst, mit 25 Theilen Wasser verdünnt und zu der Lösung 25 Theile 3 procentiges Natriumamalgam auf einmal unter Abkühlen gegeben. Dann wird während einiger Stunden ein ganz schwacher Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet und bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Weitere Kühlung ist im vorliegenden Fall ohne Belang, doch darf man keine viel geringere Menge Wasser anwenden, da sich sonst über Nacht Natronsalze ausscheiden, die sich der weiteren Reduction entziehen. Aus Unkenntniss dieser Thatsache war die ersterhaltene Reductionssäure, die auch zur Analyse benutzt ist, noch nicht ganz frei von Isozimmtsäure. Unter obigen Bedingungen erhält man aber sogleich ganz reine Hydrosäure. Dieselbe wird nach dem Ansäuern der vom Quecksilber abgegossenen Lösung mit Aether ausgeschüttelt, und nach dem Verdunsten desselben, wobei sie, wenn rein, alsbald strahlig erstarrt, aus warmem Ligroin unkrystallisirt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 251, 291.

Diese Säure zeigt die Zusammensetzung der Hydrozimmtsäure:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}O_2$
C	71.69	72.00 pCt.
H	6.51	6.67 »

und ist mit dieser in allen ihren durch directen Vergleich auf's Sorgsamste geprüften Eigenschaften identisch. Aus warmem Petroläther krystallisirt sie beim Verdunsten in charakteristischen, lang gestreckten Säulchen, die bei 48° schmolzen und um 278° siedeten; genauere Bestimmung verhinderte die geringe Menge Substanz. Erlenmeyer giebt 280° an. Von Zimmtsäure und Isozimmtsäure unterscheidet sich die Hydrozimmtsäure leicht dadurch, dass ihre Lösung in Soda Kaliumpermanganat in der Kälte nicht sogleich reducirt und kein Bittermandelölgeruch auftritt, und dass die Lösung der Säure, in wenig Schwefelkohlenstoff mit 1 Molekül Brom zusammengebracht, keine Ausscheidung von Zimmtsäuredibromid giebt. Letztere Reaction kann nicht allein zum Nachweis von Zimmtsäure in Hydrozimmtsäure, sondern auch gelegentlich zur Trennung beider Säuren dienen. Alle diese Reactionen zeigten, dass Isozimmtsäure so gut wie quantitativ in die bekannte Hydrozimmtsäure übergeht.

Verhalten der Isozimmtsäure gegen Brom und gegen Jod. Wird in Schwefelkohlenstoff gelöste Isozimmtsäure in einem Glasstöpselgefäß mit gleichmolekularen Mengen Brom unter Kühlung zusammengebracht, so scheidet sich nach wenigen Minuten ein Krystallbrei aus, welcher nichts Anderes als Zimmtsäuredibromid (Phenyl α -, β -dibrompropionsäure) ist. Die Mischung wurde noch einen Tag im Dunkeln sich selbst überlassen, wonach sie von Brom noch braun gefärbt erschien, aber nur wenig Bromwasserstoff entwickelte. Die abfiltrirten, mit Schwefelwasserstoff gewaschenen Krystalle schmolzen bei 196° , zeigten die Reactionen und ergaben die Zusammensetzung des Zimmtsäuredibromids.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8Br_2O_2$
Br	51.47	51.94 pCt.

Der Vorgang verlief indessen nie so quantitativ wie unter gleichen Bedingungen bei der Zimmtsäure, von der man ohne Weiteres eine Ausbeute von 80 — 90 pCt. der berechneten Menge an Zimmtsäuredibromidkrystallen erhält. In einer ganzen Reihe von Versuchen wurden von der Isozimmtsäure durchschnittlich nur 45 — 50 pCt. in dem angegebenen Sinne umgewandelt. Die Untersuchung des Productes, welches daneben aus der Isozimmtsäure entsteht und durch Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhalten wird, habe ich indess noch bis zur Herstellung neuen Materials verschieben müssen.

In gleicher Weise wie die Isozimmtsäure bromirt sich auch ihr oben erwähnter Methyläther zu Zimmtsäuremethylätherdibromid. Die

Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 117° , welchen Anschütz und Kinnicutt¹⁾ für dieselbe angeben.

Durch Jod in Schwefelkohlenstoff wird Isozimmtsäure in der Kälte nicht verändert; bei mehrstündigem Erwärmen dieser Lösung auf dem Wasserbad geht sie in Zimmtsäure über.

Verhalten der Isozimmtsäure gegen bei 0° gesättigte Brom- und Chlorwasserstoffsäure.

Gegen die Bromwasserstoffsäure verhielt sich Isozimmtsäure ganz ähnlich wie die Zimmtsäure. Die Krystalle derselben lösten sich erst fast vollständig in der Säure auf, worauf sich ein neues, das Additionsproduct abschied. Die Umwandlung ging binnen 24 Stunden ziemlich vollständig von Statten. Die Säure aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt besass den Schmelzpunkt 137° und die übrigen Eigenschaften der β -Bromhydrozimmtsäure (Phenyl- β -brompropionsäure). Oberhalb ihres Schmelzpunktes zerfiel sie in Bromwasserstoff und Zimmtsäure; auch gab sie in Soda gelöst in der Kälte sofort eine reichliche Ausscheidung von Styrol.

Von Interesse schien es mir, das Verhalten der Zimmtsäure gegen Salzsäure kennen zu lernen, weil Erlenmeyer²⁾ angiebt, dass mit Salzsäure gesättigter Eisessig selbst nach 2 Jahren Zimmtsäure erst theilweise in ihr Additionsproduct, die Phenyl- β -chlorpropionsäure, verwandelt hatte. Mit bei 0° gesättigter Salzsäure giebt, wie ich fand, Zimmtsäure bereits nach 3—4 Tagen, aber allerdings stets nur wenige Procente des Additionsproductes.

Viel energischer reagirt die Isozimmtsäure bei Anwendung von bei 0° ganz vollständig gesättigter Salzsäure. Die angewendete Substanz löst sich allmählich, während ein Reactionsproduct auskrystallisirt. Die Reaction verläuft in 3—4 Tagen so glatt, dass bei der Analyse des nur von der Salzsäure befreiten und getrockneten Products ohne Weiteres der Chlorgehalt der Phenyl- β -chlorpropionsäure gefunden wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9ClO_2$
Cl	18.80	19.19 pCt.

Mit dieser war die Substanz auch in ihren Eigenschaften: mikroskopische Blättchen vom Schmelzpunkt 126° , Abscheidung von Styrol beim Lösen in kalter Soda identisch. Im Exsiccator vollständig getrocknet, dann aus warmem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, ergab sie bei der Analyse:

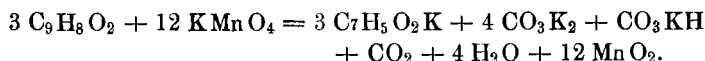
	Gefunden	Ber. für $C_9H_9ClO_2$
Cl	18.98	19.19 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1220.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1867.

Verhalten der Isozimmtsäure gegen Kaliumpermanganat.

Zimmtsäure lässt sich zwar mit Kaliumpermanganat nicht ohne Weiteres analytisch genau titriren, doch schien mir ein Vergleich der relativen Reduktionsvermögen der Zimmtsäure und der Isozimmtsäure nicht unwichtig. Der Versuch wurde so angestellt, dass gewogene Mengen jeder Säure in verdünnter Soda gelöst in der Kälte titriert wurden, und gegen das Ende der Reaction hin vom Braunstein filtrirt und im Filtrat bis zur starken $\frac{1}{2}$ Stunde bleibenden Rothfärbung weiter titriert wurde. Von beiden Substanzen wurden dieselben Mengen Kaliumpermanganat verbraucht, die beide der Gleichung entsprachen:



Unter obigen Bedingungen verschwindet der zuerst sehr heftige Bittermandelölgeruch allmählich durch weitergehende Oxydation zu Benzoësäure fast vollständig.

Herstellung von Säuremischungen zum Vergleich mit Isozimmtsäure.

Die nachstehenden Versuche sind zum Theil etwas früheren Datums als die vorhergehenden, und wären vielleicht nicht in dieser Ausdehnung nöthig gewesen oder angestellt worden, hätte ich schon damals den fast quantitativen Verlauf einzelner der vorstehenden Reactionen gekannt, wie er sich schliesslich nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten herausstellte. An eine eigentliche Mischung konnte ich allerdings wegen der gleichartigen Ausbildung der Isozimmtsäurekrystalle schon früher nicht recht glauben, wohl aber konnte es sich hier um zu Doppelverbindungen zusammenkrystallisirte Säuren handeln.

Die Art der hier in Betracht kommenden ist aber doch sehr wesentlich durch die experimentellen Befunde beschränkt, sowohl durch die scharfen Analysenzahlen, welche für die Säure und ihre Salze gefunden sind, als auch durch den Nachweis grosser aus der Substanz sich bildender Mengen Zimmtsäure und Zimmtsäurederivate u. a. m. Hiernach waren nur noch Doppelverbindungen von Zimmtsäure mit Atropasäure, nicht allzuviel Hydrozimmt- oder Hydroatropasäure vielleicht zur grösseren Annäherung an die Analysenzahlen mit kleinen Beimischungen von Phenylelessigsäure oder Benzoësäure anzunehmen. Ganz erschöpfen lassen sich natürlich die Möglichkeiten nicht. Derartige Gemische wurden dann so dargestellt, dass sie ca. 40—50 pCt. Zimmtsäure enthielten und der procentischen Summe der Elemente nach mit den Analysen der Isozimmtsäure möglichst übereinstimmten.

Je 5 — 10 g derartiger Mischungen wurden dann eingehender Untersuchung unterzogen. Zunächst nach dem, der besseren Mischung wegen, vorgenommenen Lösen in Aether bezüglich des Krystallisirens beim Verdunsten des Aethers oder ihrer Petrolätherlösungen. Dann wurde zur Trennung der Mischungen dasselbe Verfahren eingeschlagen, welches zur Reinigung der Isozimmtsäure gedient hatte. Man musste erwarten, dabei eine vollkommene Zerlegung der Mischungen, namentlich Entfernung der Zimmtsäure zu erzielen, wenn nicht eben die einzelnen Säuren in diesen Mischungen ihre und ihrer Kalksalze Löslichkeiten vollständig veränderten.

Angewandt wurden: 1) Mischungen von Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure, 2) von Zimmtsäure, Hydrozimmtsäure, Phenylessigsäure und Benzoësäure, 3) von Zimmtsäure und Atropasäure, und endlich von Zimmtsäure, Atropasäure, deren beiden Hydrosäuren, und etwas Phenylessigsäure und Benzoësäure.

Die Schwerlöslichkeit der Zimmtsäure und Atropasäure machte es gleich nöthig, in heissem und in viel mehr Petroläther zu lösen; nur das im erkalteten Petroläther noch gelöste war nunmehr noch weiter zu untersuchen. Hierauf folgte die Behandlung der gemischten Säuren mit Marmorpulver und Wasser (Verhältniss wie oben) in der Kälte. Die Zimmtsäure blieb, wie besonders und durch Wägungen festgestellt wurde, nun schon fast vollständig beim Marmor zurück. Sie lässt sich auf diesem Wege von Atropasäure, Hydrozimmt- und Hydroatropasäure leicht trennen und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein. Die beim Eindampfen der Kalksalze erhaltenen Ausscheidungen beseitigten die letzten Reste Zimmtsäure. Nachdem die wässrige Lösung der Kalksalze auf ein genügend kleines Volum gebracht war, wurden die Säuren ausgefällt, ausgeäthert durch Verdunsten des Aethers zurückgewonnen und dann mit kaltem Petroläther aufgenommen. Bei Gegenwart von Atropasäure blieb diese hierbei unlöslich zurück. Der Petroläther wurde alsdann verdunstet; bei Anwesenheit von Hydratropasäure war dieselbe neben den ausgeschiedenen Krystallen als Oel sichtbar und wurde in Porzellan abgesaugt, aus dem sie wieder ausgezogen ölig blieb. Die beim Verdunsten der letzterwähnten Petrolätherlösungen erhaltenen Krystalle waren meist verworren, als Gemische erkennbar; meist zeigten sie einen höheren Schmelzpunkt, bisweilen einen der Isozimmtsäure naheliegenden. Die wesentlichsten Eigenschaften der Isozimmtsäure, die »Zimmtsäurereactionen« zeigten sie aber nicht mehr, z. B. gaben sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte, soweit diese überhaupt Platz greift, keinen Bittermandelölgeruch mehr, und in Schwefelkohlenstoff gelöst mit der abgewogenen Brommenge keine Ausscheidung von Zimmtsäuredibromid. Für die zweite der obigen Mischungen, die fast ganz nach der procentischen Zusammen-

setzung der Isozimmtsäure hergestellt war, wurde die durch das Reinigungsverfahren hindurchgegangene Endmischung analysirt:

	Gefunden
C	70.04 pCt.
H	6.17 »

Die gefundenen Zahlen zeigen, dass, wie vorauszusehen, das Gemisch, von ursprünglich fast gleicher Zusammensetzung mit Isozimmtsäure, durch die Reinigungs- und Abscheidungsprocesse seine procentische Zusammensetzung doch recht beträchtlich ändert; von den für Isozimmtsäure stets erhaltenen Zahlen weichen sie sehr stark ab.

Aus alledem geht hervor, dass wenigstens aus diesen Mischungen eine der Isozimmtsäure ähnliche Doppelverbindung nicht erhalten wird.

Isozimmtsäure aus Storax.

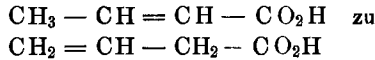
Nach diesen Befunden musste man vermuthen, der Isozimmtsäure als Begleiterin der Zimmtsäure auch noch in anderen natürlichen Vorkommnissen der Zimmtsäure als in den Alkaloïden der Cocablätter zu begegnen. Durch die Güte des Hrn. Dr. Bannow erhielt ich aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum gegen 2 kg allerdings leider nicht mehr ganz roher Zimmtsäure aus Storax. Um etwa darin enthaltene Isozimmtsäure zu isoliren, wurde die Rohsäure mit kaltem Schwefelkohlenstoff extrahirt. Die nicht sehr grossen Mengen, ca. 80—100 g, in Lösung gegangener, gelber, schmieriger Substanz, die nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs zurückblieb, wurden in der Weise der Reinigung der Isozimmtsäure aufgearbeitet. Zuletzt wurden gegen 2 g Säure erhalten, die in ihren Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und Krystallform sich mit der Isozimmtsäure als identisch erwies.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.64	72.97 pCt.
H	5.77	5.40 »

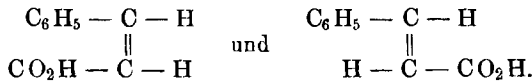
Sehr wahrscheinlich wird Isozimmtsäure auch noch in anderen natürlichen Vorkommen die Zimmtsäure begleiten. Ob sich Isozimmtsäure auch bei der synthetischen Darstellung der Zimmtsäure in kleiner Menge nebenbei bildet, hoffe ich demnächst festzustellen. — Eine Ueberführung von Zimmtsäure in Isozimmtsäure durch Erhitzen der ersteren auf 140° ist mir nicht gelungen.

Zum Schluss möchte ich noch auf die Analogie der Eigenschaften und der Uebergänge in das Isomere aufmerksam machen, welche zwischen der Isozimmtsäure und der Isocrotonsäure bestehen. Während aber das Verhältniss der Iso- zur Crotonsäure sich ausser durch

die neueste sterische Erklärungsweise noch bis zu einem gewissen Grade durch Constitutionsisomerie:



deuten lässt und noch vielfach gedeutet wird, fällt die Möglichkeit der letzteren Deutung für das Verhältniss der Isozimmts- zur Zimmtsäure fort. Dieser Zuwachs des Vergleichs in der aromatischen Reihe ist daher, ausserdem auch praktisch wegen der grösseren Krystallisationsfähigkeit der Substanzen, besonders erfreulich und wichtig. Das Verhältniss der Zimmtsäure zur Isosäure würde nach Wislicenus durch die beiden folgenden Formeln wiedergegeben:



Die Isozimmtsäure verhält sich nun genau so, wie man es nach den von Wislicenus angewendeten stereochemischen Grundsätzen von einer labileren Form der Zimmtsäure erwarten sollte. Beim Sieden geht sie in Zimmtsäure über. Sie addirt, und zwar z. B. Salzsäure, mit grösserer Leichtigkeit als Zimmtsäure. Nirgends zeigt sie selbstständige Derivate, vielmehr stets diejenigen der Zimmtsäure (nicht der Atropasäure, deren Schmelzpunkte durchweg ganz andere sind). Vor der Isocrotensäure zeichnet sie sich dadurch aus, dass sie, wie ja auch Zimmtsäure, Wasserstoff direct addirt und dadurch die fundamental wichtige Frage nach der Identität der Hydroproducte beider Zimmtsäuren zu beantworten gestattet.

Ob die Isozimmtsäure in den Cocaalkaloïden in genetischer Beziehung zu den mit ihr zugleich vorkommenden Truxillsäuren steht, ist eine der mannichfachen Fragen, welche sich bei dieser Substanz aufdrängen.

Bei dem experimentellen Theil dieser Untersuchungen bin ich auf's Eifrigste von meinen Assistenten, den HHrn. P. Tust und F. Goldmann unterstützt worden, denen ich dafür meinen besten Dank sage.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.