

Ablenkung von $+4.5^{\circ}$. Beide Verbindungsreihen bedürfen daher eines eingehenden Vergleichs, um ihre Verschiedenheit oder Identität sicher festzustellen.

Da es nicht besonders wahrscheinlich erschien, dass sich unter den Bedingungen von Einhorn und Marquardt's Versuchen ein methylhomologes Ecgonin bilden sollte, so haben wir, zu unsrer Orientirung, deren Versuche sofort wiederholt. Wir fanden die Angaben dieser Chemiker bezüglich der Veränderung des Ecgonins durch Kali durchaus bestätigt und konnten auf diese Weise leicht ihr Rechtscocaïn erhalten. Leider verhinderte die Kürze der Zwischenzeit bisher den erforderlichen eingehenderen Vergleich, dessen baldiger Durchführung aber nichts im Wege steht. Vielleicht erweist sich unser Methylcocaïn als das Homologe zu Einhorn und Marquardt's Rechtscocaïn. Im Fall der Identität beider Verbindungen würde allerdings nach der Ursache unsrer etwas abweichenden Analysenzahlen oder nach der Möglichkeit der Bildung des Methylhomologen in dem Process von Einhorn und Marquardt weiter geforscht werden müssen.

77. C. Liebermann: Zur Kenntnis der Isozimmtsäure.

[Fortsetzung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Februar vom Verfasser.)

Soweit es mein beschränktes Material an Isozimmtsäure gestattet, habe ich die Untersuchung dieser Säure weiter fortgesetzt. Zunächst habe ich noch einige weitere scharfe Uebergänge der Isozimmtsäure in Zimmtsäure constatirt.

Verhalten der Isozimmtsäure gegen concentrirte Schwefelsäure.

Isozimmtsäure wurde in ihrem 5—6fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bei 50° C. gelöst und eine Viertelstunde bei dieser Temperatur gelassen. Beim Eingiessen in Wasser entstand sofort ein krystallinischer Niederschlag, der sich als reine Zimmtsäure erwies. Die Umlagerung erfolgt so gut wie quantitativ.

Verhalten gegen Jod.

1 Theil Isozimmtsäure und 2 Theile Jod wurden, in Schwefelkohlenstoff gelöst, 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler

erhitzt. Lässt man hiernach die Lösung auf eine Uherschale tropfen, die sich auf dem siedenden Wasserbade befindet, so entweicht nicht allein der Schwefelkohlenstoff, sondern bei weiterem Zutropfen reinen Schwefelkohlenstoffs in die warme Schale sehr bald auch alles Jod. Die auf dem Uhrglase zurückgebliebene Substanz erwies sich als reine Zimmtsäure im gleichen Gewicht der angewandten Isozimmtsäure.

Eine Lösung von Isozimmtsäure und Jod in Schwefelkohlenstoff, die 4 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen gestanden hatte, war frei von Isozimmtsäure. Letztere war ganz in Zimmtsäure übergegangen, die als ein einziger grosser, prachtvoll ausgebildeter, Krystall am Boden des Gefässes angewachsen war.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid.

Mit Essigsäureanhydrid auf 220° erhitzt, ergab die Isozimmtsäure ein Anhydrid, das sich wie Zimmtsäureanhydrid verhielt und beim Kochen mit Soda glatt in Zimmtsäure überging.

Verhalten gegen Methylalkohol und Salzsäure.

Bei Behandlung des isozimmtsäuren Silbers mit Jodmethyl hatte ich, wie in der vorigen Abhandlung¹⁾ bereits erwähnt, Isozimmtsäuremethyläther als ein Oel erhalten, welches bei der Spaltung durch alkoholisches Kali Isozimmtsäure wieder zurück ergab. Ich habe seitdem diesen Aether auch analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 \cdot CH_3$
C	73.72	74.07 pCt.
H	6.37	6.17 »

Als dagegen die methylalkoholische Lösung der Isozimmtsäure mit Salzsäuregas gesättigt stehen gelassen wurde, wurde ein Aether erhalten, der sich als Zimmtsäureäther erwies, da er bei der Verseifung glatt Zimmtsäure lieferte.

Verhalten gegen überhitztes Wasser.

Diesen Versuch stellte ich in der Hoffnung an, dass die Isozimmtsäure sich der Atropasäure analog verhalten, und wie diese durch überhitztes Wasser in die polymere Isatropasäure übergeht, so in die polymeren Truxillsäuren sich verwandeln würde. Die Isozimmtsäure blieb aber, im Rohr mit viel Wasser lange Zeit erhitzt, nicht allein bei 130° unverändert, sondern noch bis zu einer in Absätzen auf 220° gesteigerten Temperatur. Bei letzterer bildete sich schon viel Styrol, und als die Versuchstemperatur während 6 Stunden auf 260°

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 141.

erhöht wurde, war die Isozimmtsäure fast ganz in Styrol und Zimmtsäure verwandelt. Truxillsäure entsteht also unter diesen Bedingungen nicht.

Zur Constitution der Isozimmtsäure.

Ich habe mir noch die Frage vorgelegt, ob die Isozimmtsäure nicht etwa als ein Lacton einer Phenylmilchsäure betrachtet werden könnte, namentlich auch im Hinblick darauf, dass Lactone der Nitrophenylmilchsäuren aus den Arbeiten von Einhorn¹⁾, Basler²⁾ und Prausnitz³⁾ thatsächlich bekannt sind. Dann konnte die Isozimmtsäure wegen ihres Ueberganges mit Chlor- und Bromwasserstoff in Phenyl- β -chlor- und Phenyl- β -brompropionsäure nur das Lacton der

β -Phenylmilchsäure, $C_6H_5-CH \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown O \end{array} CO$, sein. Mit dieser Formel

würden die meisten der von mir angegebenen Umsetzungen der Isozimmtsäure: ihr Uebergang in Zimmtsäure bei der Destillation oder mit Jod oder Schwefelsäure, die Bildung der Phenyl- β -chlorpropionsäure (resp. Phenyl- β -brompropionsäure) mit Chlor und Bromwasserstoff u. s. w. wohl vereinbar sein.

Dem gegenüber zeigt aber die Isozimmtsäure eine ganze Reihe von Eigenschaften nicht, welche ein derartiges Lacton besitzen sollte, und wie sie auch das *o*-Nitrophenylmilchsäurelacton, das ich mir zum Vergleich nach Einhorn's Vorschrift darstellte, besitzt. Während, wie zu erwarten war, die Lösung des *o*-Nitrophenyl- β -milchsäurelactons neutral reagirte und sich in Ammon und Sodalösung nicht löste, zeigt die Isozimmtsäure in folgenden Richtungen einen den Lactonen ganz entgegengesetzten Charakter. Ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen reagiren stark sauer, sie löst sich in kaltem Ammon und Sodalösung, sie zersetzt in der Kälte die Carbonate der alkalischen Erden. Sie verhält sich also wie eine starke einbasische Säure; durch Vermittlung des Silbersalzes lässt sich auch ihr Aether leicht darstellen. Diese Eigenschaften stehen in geradem Gegensatz zu denen der Lactone. Das Gleiche zeigt folgender Versuch, aus dem sich auch ergibt, dass die Isozimmtsäure nicht im Stande ist, in Phenyl- β -milchsäure unter den Bedingungen überzugehen, unter denen die Lactone die Salze der zugehörigen Oxysäuren geben. Isozimmtsäure wurde 1. kalt in Barytwasser gelöst, 2. eine halbe Stunde mit Barytwasser gekocht, der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat im Luftpumpenexsiccator zur Krystallisation verdunstet. In

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2208.

²⁾ Diese Berichte XVI, 3004.

³⁾ Diese Berichte XVII, 596.

beiden Fällen wurde ein in kleinen Blättern krystallisirendes Baryumsalz erhalten. Dasselbe enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche sowohl beim Trocknen bei 110° als auch bei ca. einwöchigem Verweilen der Substanz im Exsiccator entweichen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$
Bei 110° entweichendes H_2O	7.10	7.28 pCt.

Das bei 110° (Analyse I und II), wie das bei gewöhnlicher Temperatur entwässerte Salz (Analyse III) zeigte den genau gleichen und der Formel $(C_9H_7O_2)_2Ba$ des isozimmtsäuren Baryums entsprechenden Baryumgehalt:

	Gefunden			Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ba$
	I.	II.	III.	
Ba	31.80	31.96	32.19	31.76 pCt.

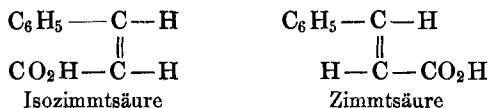
und die vorsichtig in Freiheit gesetzte Säure war reine Isozimmtsäure.

Als Gegenversuch wurde nun noch die nach Fittig¹⁾ und Binder aus Phenyl- β -brompropionsäure dargestellte Phenyl- β -milchsäure in ihr Baryumsalz umgewandelt. Dasselbe krystallisirt den vorhandenen Angaben nach wasserfrei und verlor lufttrocken auch bei 115° kein Wasser mehr. Bei letzterer Temperatur getrocknet besass es noch immer die Zusammensetzung des phenyl- β -milchsäuren Baryums:

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_9O_3)_2Ba$
Ba	29.49	29.33 pCt.

und ergab bei der Zersetzung mit Säuren Phenyl- β -milchsäure, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Ligroin, ihre Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser und ihren bei 95° liegenden Schmelzpunkt ganz und gar von der Isozimmtsäure unterscheidet. Hieraus ergibt sich auch noch, dass Phenyl- β -milchsäure durch Wasserabspaltung nicht in Isozimmtsäure überzugehen geneigt ist.

Mit dem Gesamtverhalten der Isozimmtsäure verträgt sich demnach nur die sterische Formel gut, und im Anschluss an die Anschauungen von Wislicenus wird man am besten der Isozimmtsäure und Zimmtsäure die Formel



zuertheilen. Erwähnt sei, dass auch die elektrische Leitfähigkeit der Isozimmtsäure, welche Hr. Professor W. Ostwald zu untersuchen die Güte hatte, nach dessen Ansicht mit dieser Annahme gut übereinstimmt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 131.

Hr. Prof. Ostwald erhielt folgende Zahlen:

Isozimmtsäure.

$$\mu_{\infty} = 352$$

v	μ_v		k
	I.	II.	
50.06	29.78	30.08	0.000156
100.1	41.65	42.03	157
200.2	57.51	57.9	158
400.5	78.75	79.4	159
801	105.6	105.9	158

$$K = 0.0158$$

Zimmtsäure hat $k = 0.00355$, also einen fast 5mal kleineren Werth.

Vorstehende Zahlen zeigen jedenfalls, dass die angewandte Isozimmtsäure durchaus einheitlich war, da andernfalls die elektrische Leitfähigkeit mit der wechselnden Verdünnung statt der hier gefundenen ganz constanten Zahlen für k sehr schwankende hätte ergeben müssen.

Isozimmtsäure hatte ich noch gehofft, als Begleiterin auch der synthetisch aus Bittermandelöl dargestellten Zimmtsäure aufzufinden. Hr. Dr. A. Bannow hatte die Güte, meine Absicht dadurch zu unterstützen, dass er in der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum eine Synthese von 20 kg Zimmtsäure ausführen liess und mir die Aetherausschüttlungen der so erhaltenen Rohzimmtsäure, also den löslichsten Antheil derselben, in dem sich die Isozimmtsäure befinden musste, gütigst zur Verfügung stellte, wofür ich Hrn. Dr. Bannow auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte. Das Gewicht der mir übergebenen in Aether leichter löslichen Säureparthie betrug 680 g. Dieselbe enthielt noch Zimmt-, namentlich aber sehr viel Benzoësäure, welche offenbar von der Oxydation des angewandten Bittermandelöls herrührt. Das Säuregemisch habe ich mit aller Sorgfalt ganz in der Weise aufgearbeitet, wie ich dies für die Gewinnung der Isozimmtsäure in meiner früheren Abhandlung (l. c.) beschrieben habe, ich konnte aber keine Spur von Isozimmtsäure daraus gewinnen. Da die Isozimmtsäure hierbei nicht hätte übersehen werden können, muss ich annehmen, dass bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bittermandelöl Isozimmtsäure nicht gebildet wird.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.