

397. C. Liebermann: Ueber Iso- und Allozimmtsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei einer in grösserem Maassstabe unternommenen neuen und recht mühevollen Darstellung von Isozimmtsäure aus Cokanebenalkaloiden habe ich sowohl einige neue Beobachtungen über Isozimmtsäure gemacht, als auch eine mit der Letzteren gleichzusammengesetzte neue Säure aufgefunden, worüber im Folgenden berichtet werden soll.

Als Ausgangsmaterial diente diesmal ein in der Braunschweiger Chininfabrik für mich gesammeltes Rohproduct, welches hauptsächlich nur die in Wasser leichter löslichen Säuren der Nebenalkaloide enthielt. Dasselbe war in der Weise gewonnen worden, dass die sauren wässerigen Lösungen, welche bei der Zersetzung der Nebenalkaloide durch Salzsäure entstehen, nach dem Abfiltriren der unlöslich ausgeschiedenen Säuren, mit Aether ausgeschüttelt worden waren. Der ätherische Auszug hinterliess beim Abdestilliren des Aethers ein halböliges Säuregemisch, welches in meinem Laboratorium zunächst so weiter verarbeitet wurde, dass es behufs Zerstörung von Säureäthern einige Zeit mit verdünntem Alkali gekocht wurde. Nach dem Filtriren wurden dann die Säuren frei gemacht, mit Aether aufgenommen und weiter ganz in der früher ¹⁾ angegebenen Weise behandelt. Die Trennung der neuen Säure von der Isozimmtsäure geschah, weil sie die meisten Eigenschaften mit der Isozimmtsäure theilt, ganz zuletzt durch Umkrystallisiren des Gemisches beider Säuren aus heissem Ligroïn ²⁾. Aus diesem scheidet sich bei richtiger Concentration die neue Säure als in kaltem Ligroïn viel schwerer als Isozimmtsäure löslich in schönen Blättern aus. Durch erneutes Umkrystallisiren aus warmem Ligroïn erhält man sie leicht rein; sie schmilzt dann bei 68°. Beim Vorhandensein grösserer Mengen dieser Säure, die nicht in allen Cokaprovenienzen gleichmässig vorzukommen scheint, gestaltet sich die völlige Reingewinnung der Isozimmtsäure noch schwieriger als gewöhnlich, indem deren Krystallisationen statt wasserklar trübe erscheinen, wohl in Folge eines nicht abtrennbaren Antheils an der neuen Säure.

Allozimmtsäure $C_9H_8O_2$. Für verschieden von der Isozimmtsäure muss ich diese Säure trotz ihrer gleichen Zusammensetzung:

	Gefunden ³⁾		Berechnet für $C_9H_8O_2$
	I.	II.	
C	72.41	72.76	72.97 pCt.
H	5.69	5.66	5.41 »

¹⁾ Diese Berichte XXII, 141.

²⁾ Auch hier ist als Ligroïn oder Petroläther immer der bei 60 bis 70° aus dem Wasserbade abdestillirte Theil des Handelligroïns zu verstehen.

³⁾ Analyse I und II von verschiedenen Darstellungen herrührend.

und der grösstmöglichen Aehnlichkeit fast sämtlicher Eigenschaften halten, sowohl wegen der oben erwähnten Abweichungen in der Löslichkeit und im Schmelzpunkt, bei welcher letzterem die Abweichung allerdings nur 11° beträgt, als namentlich wegen der Verschiedenheit ihrer Krystallform. Letztere zu bestimmen, hat Hr. Dr. A. Fock die Güte gehabt; er theilt mir darüber Folgendes mit:

»Krystallform: monosymmetrisch

$$a : b : c = 1.5972 : 1 : 1.0300$$

$$\beta = 88^{\circ} 38\frac{1}{2}'$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, m = \{110\} \infty P, r = \{\bar{1}01\} + P \infty$$

$$\text{und } s = \{011\} - P \infty.$$

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoïd und bis 2 mm dick und 4 mm breit und lang. Von den Hemidomen herrscht das hintere regelmässig vor, während das vordere mehr zurücktritt oder auch gänzlich fehlt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$= 64^{\circ} 6'$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}10)$	$= 58^{\circ} 9'$	—
$a : s = (100) : (101)$	$= 56^{\circ} 14'$	—
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$= 73^{\circ} 52'$	$73^{\circ} 44'$
$m : s = (110) : (101)$	$= 72^{\circ} 35'$	$72^{\circ} 51'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch das Orthopinakoïd *a* gesehen, werden optische Axen nicht bemerkt.*

Die Gewinnung messbarer Krystalle ist mir übrigens nicht immer gelungen, vielmehr blieben die sonst sehr schönen Krystallblätter meist sehr dünn und verästelt.

Allozimmtsäure — so will ich diese neue Modifikation der Isozimmtsäure nennen — gleicht in ihrem chemischen Verhalten fast ganz der Isozimmtsäure. Ihre Salze zeigen im Allgemeinen dieselben Eigenschaften; das Kalksalz ist etwas schwerer löslich als das der Isozimmtsäure und besitzt einen anderen Wassergehalt.

Allozimmtsaurer Kalk $(C_9H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$. Durch Absättigen mit Marmorpulver und Eindampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade wird er in farblosen Nadeln erhalten, welche lufttrocken geworden, ihr Krystallwasser bei 90° verlieren und dabei zu einer glasig erstarrenden Masse schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$
H_2O	9.17	9.73 pCt.

Im entwässerten Salz:

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca$
Ca	11.56 11.62	11.97 pCt.

Allozimmtsaurès Silber, $C_9H_7O_2 \cdot Ag$. Aus der Lösung des Kalksalzes durch Silbernitrat gefällt bildet einen schweren, schnee-weißen, lichtbeständigen Niederschlag, welcher von isozimmtsäurem Silber nicht zu unterscheiden ist. Nach dem Trocknen bei 70^0 ergab die Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 \cdot Ag$
Ag	42.42	42.35 pCt.

Die aus dem Silbersalz regenerirte Säure erwies sich noch als unveränderte Allozimmtsäure.

Kaliumpermanganat oxydirt die wässrige Lösung des allozimmtsäuren Natrons, wie die des isozimmtsäuren, in der Kälte sofort zu Bittermandelöl. Desgleichen giebt Allozimmtsäure für sich destillirt, sofort Zimmtsäure; der Vorgang erfolgte etwas langsamer und daher unter etwas stärkerer Zersetzung zu Styrol und Kohlensäure als bei Isozimmtsäure. Jod in Schwefelkohlenstoff führt Allozimmtsäure in Zimmtsäure, Brom in Schwefelkohlenstoff in Zimmtsäuredibromid über; die Addition von Wasserstoff verlief etwas langsamer als bei Isozimmtsäure, erforderte mehr Natriumamalgam und schliessliches Erwärmen im Wasserbade, lieferte aber dasselbe Product, reine Hydrozimmtsäure, wie Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse der Substanz zeigten:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}O_2$
C	71.29	72.00 pCt.
H	6.87	6.67 »

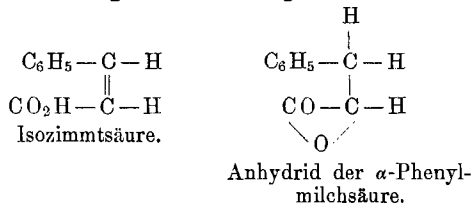
Dagegen wollte mir die Ueberführung mit concentrirter Schwefelsäure in Zimmtsäure, die bei der Isozimmtsäure so glatt verläuft, bei der Allozimmtsäure nicht recht gelingen. Aus dem durch Wasser gefällten Product liessen sich nur etwa 20 pCt. der angewandten Substanz an Zimmtsäure isoliren, der Rest war harzig und liess, zumal ich dem Versuch nicht allzuviel Substanz opfern konnte, keine weitere Identificirung zu.

Auch gegen das Sonnenlicht verhalten sich Iso- und Allozimmtsäure ganz ähnlich; die letztere nur, wie durchgehends, etwas träger. Diese Veränderung bemerkte ich an der Isozimmtsäure erst im vergangenen Frühjahr, als auserlesen wasserhelle Krystalle von Isozimmtsäure, welche im verschlossenen Präparatenfläschchen einige Monate auf einem Fensterplatz gestanden hatten, trübe und zuletzt porzellanartig wurden. Als darauf Isozimmtsäure in dünner Schicht, wie man sie

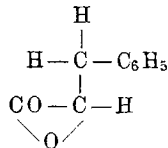
durch Verdunsten ihrer Ligroinlösung in Uhrschalen erhält, dem Sonnenlicht, im Mai, während 14 Tage ausgesetzt wurde, liess sich durch Umkrystallisiren des Products aus verdünntem Alkohol leicht konstatiren, dass gegen 50 pCt. derselben in Zimmtsäure (Schmelzpunkt 133^o) übergegangen waren. Neben unveränderter Isozimmtsäure schien der Rest auch Allozimmtsäure zu enthalten.

Allozimmtsäure, ebenso behandelt, ergab nach 14tägiger Belichtung im Juli, etwa 30 pCt. durch Umlagerung entstandener Zimmtsäure ¹⁾. Beim Arbeiten mit Isozimmtsäure ist also die Lichtempfind-

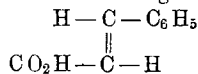
¹⁾ Bei der Umwandlung stereochemisch-isomerer ungesättigter Säuren für sich durch Wärme (oder Licht) nimmt Wislicenus (Abhdlg. d. Kgl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften 1887, Sep.-Abdr. S. 56) an, dass durch die zugeführte Energie eine solche Lockerung der doppelten Bindungen eintrete, dass die vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome vorübergehend dreiwertig werden, in Folge dessen erst eine Wanderung von Atomgruppen, dann die Drehung, und hierauf ein erneuter Zusammenschluss der Kohlenstoffatome stattfindet. Die Annahme eines so complicirten Vorgangs scheint mir für die Einbürgerung der schönen Theorie von Wislicenus ebenso unerwünscht als unnöthig zu sein. Der Vorgang lässt sich viel einfacher so erklären, dass die durch die gesteigerte Energie (Wärme, Licht) veranlasste Lockerung der doppelten Bindung dazu führt, dass sie mit Hilfe des Carboxyls thatsächlich gelöst wird, indem dessen Wasserstoff an das eine, dessen freigewordene Sauerstoffaffinität aber an das andere der vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome tritt. Für Isozimmtsäure z. B. würde sich der Vorgang entsprechend den beiden folgenden Formeln gestalten:



wobei das innere Anhydrid einer Phenylmilchsäure entstehen würde. Hierdurch ist dann Gelegenheit für die Drehung des Kohlenstoffatoms in die bevorzugtere Lage:



und für die darauf erfolgende Rückbildung der Zimmtsäure



gegeben, indem die wegen der bevorzugteren Lage jetzt festere Doppelbindung zur Wiederherstellung der Carboxylgruppe führt. Diese Betrachtung scheint

lichkeit wohl zu berücksichtigen. Dieselbe ist übrigens für die trockene Säure grösser als für ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff.

Diese Lichtempfindlichkeit war mir auch noch deshalb von Interesse, weil dieselbe in einer mit der Isozimmtsäure zunächst verwandten Gruppe stereochemischer Isomeren, den Aetherorthocumarsäuren (*o*-Aethoxyzimmtsäuren) durch Perkin's ¹⁾ Arbeiten bereits länger bekannt ist. Hier entsprechen die α -*o*-Verbindungen durchaus der Iso-, die β -*o*-Verbindungen der Zimmtsäure. Die α -*o*-Reihe, z. B. die α -*o*-Methylcumarsäure verwandelt sich, wenn ihre alkoholische Lösung dem Licht ausgesetzt wird, in die viel höher schmelzende β -*o*-Methylcumarsäure. Um zwischen dieser Gruppe und der der Isozimmtsäure die Analogien noch zu vermehren, veranlasste ich Hrn. Dr. O. Kühling die für Isozimmtsäure so charakteristische Umlagerung durch Jod in Schwefelkohlenstoff auch bei der α -*o*-Methylcumarsäure zu versuchen. Die ersten Versuche gaben deshalb schlechte Resultate, weil die Substanz durch das Jod verschmierte; als die Menge des Letzteren aber soweit vermindert wurde, dass sie nur noch $\frac{1}{10}$ vom Gewicht der angewandten α -*o*-Methylcumarsäure betrug, waren nach 5stündigem Erhitzen in Schwefelkohlenstofflösung auf dem Wasserbade über 90 pCt. der bei 88° schmelzenden α - in die bei 182° schmelzende β -Säure übergegangen. Ein Gegenversuch lehrte, dass die Umlagerung durch das Jod, nicht etwa durch die Wasserbadtemperatur bewirkt war.

Einige weitere Beobachtungen über Isozimmtsäure, die ich im Laufe dieses Sommers gemacht habe, will ich hier noch nachtragen.

Isocinnamylchlorid. Das Säurechlorid der Isozimmtsäure lässt sich bei sehr vorsichtiger geleiteter Reaction des Phosphorsuperchlorids gegen Isozimmtsäure darstellen. Hierzu giebt man in viel Lignoïn gelöste Isozimmtsäure (1 Mol.) allmählich zu Phosphorsuperchlorid (1 Mol.) hinzu, welches sich in einem Luftpumpenexsiccator befindet, und hält durch das Evacuiren und die hierdurch erzeugte Verdunstungskälte das Ganze auf niedriger Temperatur. Zuletzt lässt sich auch alles Lignoïn und Phosphoroxychlorid auf diesem Wege entfernen und man erhält das Chlorid als ein helles Oel. Dass es noch das Chlorid der Isozimmtsäure ist, ergab sein Rückgang in diese bei Wasserzusatz. Unverändert ist das Chlorid nicht lange haltbar, da es nach einiger Zeit in das Chlorid der Zimmtsäure übergeht; letzteres entsteht auch sogleich, wenn der Reaction des Phosphorsuperchlorids ein etwas energischerer Verlauf gestattet wird.

mir aus dem Grunde einer gewissen Beachtung werth, weil sie eine Schwierigkeit der Wislicenus'schen Theorie gerade für eine Reaction beseitigt, die für die stereochemisch-isomeren Säuren eine der häufigsten und charakteristischsten ist.

¹⁾ Journ. chem. Soc. Bd. 39, 409.

Saures Isozimmtsäures Anilin, $C_6H_7N \cdot (C_9H_8O_2)_2$. Das Verhalten der Isozimmtsäure gegen Anilin ist sehr charakteristisch und von dem der Zimmtsäure verschieden. Es zeigt zudem, dass die Isozimmtsäure eine stärkere Säure als die Zimmtsäure ist.

Zimmtsäure und Anilin, zu gleichen Molekülen in benzolischer Lösung mit einander zusammengebracht, verbinden sich auch beim gelinden Erwärmen nicht, denn auf Ligroinzusatz fällt die ganze Zimmtsäure unverändert und frei von Stickstoff aus. Führt man denselben Versuch mit Isozimmtsäure und Anilin durch, so fällt Ligroin die grösste Menge der angewandten Substanzen in Form schöner, langer, farbloser Nadeln, welche Anilin und Isozimmtsäure enthalten, und wie die Analyse zeigt, das etwas complicirte Salz $C_6H_7N \cdot (C_9H_8O_2)_2$ sind:

	Gefunden			Ber. für $C_{24}H_{23}NO_3$
C	74.38	—	—	74.04 pCt.
H	6.37	—	—	5.91 »
N	4.05	4.20	3.89	3.60 »

Dasselbe bildet schöne, bei 83° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser sind sie nur mässig löslich, aus kochendem lassen sie sich unverändert umkrystallisiren.

Prüfung der Zimmtsäuresynthese von Claisen auf Isozimmtsäure. Ferner möchte ich noch erwähnen, dass ich auch die neue elegante Zimmtsäuresynthese, welche wir Claisen¹⁾ verdanken, darauf hin geprüft habe, ob sie etwa neben Zimmtsäure Isozimmtsäure entstehen lässt. Ich hatte dies um so mehr erwartet, als sich die Reaction, welche bekanntlich mit Essigäther, Benzaldehyd und Natrium ausgeführt wird, durchweg bei niedrigster Temperatur hält. Die von Claisen schliesslich vorgenommene Destillation musste ich natürlich vermeiden, und mich mit dem Abdestilliren des Essigäthers im Wasserbade begnügen.

Die Reaction gab so nach dem Verseifen noch recht leidliche Ausbeute an Zimmtsäure; Isozimmtsäure konnte aber in derselben nicht aufgefunden werden.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass mir die Unvereinbarkeit der Existenz einer Allozimmtsäure mit den herrschenden stereochemischen Anschauungen keineswegs entgangen ist. Ich kann aber hierin keinen genügenden Grund sehen, meine Beobachtungen, welche ich zudem wegen der schwierigen Materialbeschaffung nur sehr langsam erweitern kann, zurückzuhalten. Eine bessere Aufklärung wird sich ja in der einen oder anderen Weise mit der Zeit ergeben.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 976.