

pflanzen organische Basen sich bilden können. Freilich ist damit noch nicht bewiesen, dass diese Basen beim Zerfall der Eiweissmoleküle unmittelbar entstehen; es wäre denkbar, dass sie erst aus irgend welchen uns noch unbekanntem primären Spaltungsproducten der Eiweisskörper in den Pflanzen sich bilden. Doch kann die erstere Annahme wohl für die wahrscheinlichere gelten, seitdem wir durch Drechsel's und Siegfried's Arbeiten wissen, dass man auch beim Kochen der Eiweissstoffe mit Salzsäure basische Kohlenstoffverbindungen erhält.

Bei dieser Sachlage gewinnt auch die Frage nach der Constitution des Arginins ein erhöhtes Interesse. In der Zusammensetzung unterscheidet sich dasselbe vom dem durch Drechsel aus Eiweissstoffen erhaltenen Lysatin =  $C_6H_{13}N_3O_2$  nur durch Mehrgehalt von einem Atom Stickstoff und einem Atom Wasserstoff im Molekül. Ueber seine Spaltungsproducte hoffe ich bald nähere Mittheilungen machen zu können. Auch werde ich zu ermitteln suchen, ob etwa neben Arginin noch andere Basen als Producte des gleichen Zersetzungsvorgangs in den Keimpflanzen auftreten.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### 188. C. Liebermann: Ueber Allozimmtsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Meine Absicht, das gegenseitige Verhältniss zwischen Allo- und Isozimmtsäure aufzuklären, habe ich bisher deshalb nicht ausführen können, weil es mir seither nicht wieder gelungen ist, in den Besitz von Isozimmtsäure zu kommen. Bei der letzten grösseren Aufarbeitung von Rohmaterial — welches technisch in derselben Weise wie dasjenige gewonnen war, in dem ich zuerst die Allozimmtsäure auffand — erhielt ich nämlich gar keine Iso-, sondern nur Allozimmtsäure; sei es, dass das Material diesmal überhaupt keine Isozimmtsäure enthielt, oder, was wahrscheinlicher, dass die abgeänderten Reinigungsverfahren die Umwandlung von Iso- in Allozimmtsäure bewirkt hatten, oder endlich, dass die Unterschiede beider Säuren wesentlich nur physikalische sind, und dann auch die Umlagerung von physikalischen Bedingungen abhängt.

Bis ich aus neuem Rohmaterial wieder Isozimmtsäure beschafft haben werde, mag aber das Folgende zur besseren Kenntniss der Allozimmtsäure mitgetheilt werden.

Das diesmal benutzte technische Rohmaterial war wieder in der diese Berichte XXIII 2510 angegebenen Weise gewonnen worden. Bei seiner Verarbeitung verfuhr ich, namentlich behufs Zeitersparnis und zur Vermeidung zu grosser Volumina, gegen früher etwas abweichend. Das halbölige Rohmaterial, etwa 1 Kilo, wurde mit etwa 10 Liter Wasser und etwas mehr Kalkmilch, als zur Absättigung der Säuren nöthig war, mehrere Stunden auf dem Wasserbade digerirt, nach 24stündigem Stehen und öfterem Umrühren wurde von den ausgeschiedenen Kalksalzen filtrirt, das Filtrat auf  $2\frac{1}{2}$  Liter eingedampft, von Neuem von den ausgeschiedenen Kalksalzen filtrirt, endlich das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der abgehobenen, die Säure enthaltenden ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt, das hierbei rückständige, halbölige Säuregemenge systematisch mit kaltem Petroläther ausgelaugt und die Petrolätherlösung verdunstet. Da so eine einheitlich schön krystallisirte Säure noch nicht erzielt wurde und ich andererseits beobachtet hatte, dass Allozimmsäure ganz in derselben Weise wie Isozimmsäure<sup>1)</sup> ein gut krystallisirendes Anilinsalz bildet, dessen Löslichkeitsverhältnisse eine leichte Trennung von Benzoësäure, Zimmsäure und Hydrozimmsäure ermöglichen, so wurde das gesammte, durch Verdunsten des Petroläthers erhaltene Product (10 Theile) in Benzol (15 Theilen) kalt gelöst, und Anilin (7 Theile) hinzugefügt. Nach kurzer Zeit erstarrte die Masse zu einem Brei voluminöser Nadeln, die an der Pumpe abgessaugt und durch Auswaschen mit Ligroïn von der letzten Mutterlauge befreit wurden. Im Filtrat wurde dann durch das Wasch- und eventuell weiter hinzugefügte Ligroïn eine zweite Fällung von Anilinsalz bewerkstelligt und mit dieser in gleicher Weise verfahren. Das Filtrat wurde darauf durch Abdunsten des Benzols und Ligroïns zur Trockne gebracht. Die drei so erhaltenen Fractionen von Anilinsalz wurden getrennt je mit verdünnter Salzsäure zerlegt, mit Aether ausgeschüttelt und die erhaltenen Säuren aus Ligroïn auskrystallisirt. Die Säure aus der ersten und zweiten Fällung erwies sich durch ihren Schmelzpunkt  $68^{\circ}$  und durch die charakteristische Art des Krystallisirens — mehrere Zoll lange, die ganze Krystallisirschale durchsetzende äusserst dünne Blätter — als reine Allozimmsäure; nur die allerletzten Antheile des verdunstenden Lösungsmittels gaben eine etwas länger ölig bleibende, wohl nicht mehr ganz reine Säure, jedoch in zu geringer Masse, um hier noch eine erfolgreiche Aufsuchung der Isozimmsäure zu ermöglichen. So wurde etwa das halbe Gewicht der in Anilinsalz verwandelten Säure an reiner Allozimmsäure

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2515. Zimmsäure, Hydrozimmsäure und Benzoësäure werden auch in der gesättigten kalten Lösung in Benzol durch Anilinzusatz nicht gefällt.

— im Ganzen etwa 60 g — gewonnen. Die oben erwähnte dritte Fraction des Anilinsalzes gab bei ihrer Zerlegung etc. eine Säure, die, bei etwa 80° erweichend, einen noch beträchtlich höheren, ganz unscharfen Schmelzpunkt zeigte, daher alle verunreinigenden hier nicht weiter interessirenden Säuren enthielt und beseitigt wurde.

Allozimmtsäures Anilin  $(C_9H_8O_2)_2 \cdot C_6H_7N$ , im Vorstehenden in grossen Mengen und auch direct aus reiner Allozimmtsäure erhalten, zeigte keine merklichen Verschiedenheiten von dem früher erhaltenen isozimmtsäuren Anilin. Auch der Schmelzpunkt (83°), sowie die eigenthümliche Zusammensetzung:

Gefunden	Ber. für $(C_9H_8O_2)_2 \cdot C_6H_7N$
N 3.89	3.60 pCt.

waren dieselben. Leider stand mir Isozimmtsäure und isozimmtsäures Anilin zum directen Vergleich nicht mehr zur Verfügung. Hat auch diese äusserste Aehnlichkeit zwischen gleichen Derivaten so äusserst nahestehender Verbindungen, wie es Iso- und Allozimmtsäure sind, nichts absolut Ungewöhnliches, so musste sie mir doch sehr auffallen, und den Gedanken nahe legen, ob nicht vielleicht Isozimmtsäure bei der Umwandlung in das Anilinsalz in Allozimmtsäure übergehen, wodurch sich auch das gänzliche Fehlen von Isozimmtsäure bei der obigen Darstellung erklären würde.

Um dieselbe Zeit theilte mir Herr Professor E. Erlenmyer, ohne von vorstehenden Versuchen Kenntniss zu haben, brieflich mit, dass er die inzwischen von ihm aus  $\beta$ -Bromzimmtsäure gewonnene Isozimmtsäure<sup>1)</sup> in ihr Anilinsalz umgewandelt und durch Zersetzung des Letzteren Allozimmtsäure erhalten habe. Er sei daher geneigt, die Isozimmtsäure für eine dimorphe, sehr labile Form der Allozimmtsäure anzusehen. Ich bemerke vorgreifend, dass auch mir diese Anschauung sich mehr und mehr aufdrängt. Alles dies musste mich veranlassen, soweit es meine leider fast aufgebrauchten früheren Präparate an Isozimmtsäure getatteten, einen etwaigen derartigen Uebergang zu controlliren. Ursprünglich reine und klare Isozimmtsäurekrystalle, welche durch Stehen am Licht porzellanartig geworden waren (das diese Berichte XXIII, 2512, erwähnte Präparat) zeigten nach dem Umkrystallisiren aus kaltem Ligroin und Beseitigung von etwas Zimmtsäure den Schmelzpunkt 67—68° der Allozimmtsäure. Ein eigenthümliches Bild bot das Originalpräparat der von Herrn Dr. Fock früher (diese Berichte XXIII, 147) gemessenen Isozimmtsäurekrystalle welche damals den Schmelzpunkt 57° gezeigt hatten, unter der Lupe dar. Sie waren noch durchsichtig, aber an der Oberfläche geflossen und an den Berührungsstellen mit der Glaswand des Präparatenröhrchens befanden sich einzelne kleine ölige Tropfen. Wahrscheinlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII., 3130.

war der Schmelzpunkt der Substanz an diesen Stellen durch Verunreinigungen herabgedrückt, welche bei der Handhabung der Krystalle während der Messung (durch Berührung, Staub, Wachs etc.) hinein gekommen waren. Mit wenig Ligoïn abgewaschen, dann aus diesem Mittel umkrystallisirt, schmolzen sie jetzt wie Allozimmtsäure bei 68—69°.

Wie ich früher (loc. c.) angeführt habe, besteht der Hauptunterschied<sup>1)</sup> zwischen Allo- und Isozimmtsäure ausser in der Schmelzpunktsdifferenz von 11° und der schwereren Löslichkeit in kaltem Ligoïn in der verschiedenen Krystallform. Es erschien daher als die dringende Aufgabe, wieder messbares Material darzustellen, was mir trotz des grossen Krystallisationsvermögens der Allozimmtsäure früher nicht immer (loc. c.) hatte glücken wollen. Ich fand jetzt, dass man zu messbaren Krystallen leicht gelangt, wenn man Allozimmtsäure in sehr viel überschüssigem, bei 50—60° siedendem, kaltem Ligoïn löst und die Lösung aus Krystallisiergefässen<sup>2)</sup> im Paraffinexsiccator<sup>3)</sup> verdunsten lässt. Herr Privatdocent Dr. Fock hatte auch diesmal wieder die grosse Güte, mir seine bewährte Hülfe zu leihen. Es zeigte sich, dass die diesmaligen Krystalle der Allozimmtsäure (II) in der Krystallform mit den früheren (I) durchaus übereinstimmen, dass aber ihre Ausbildung eine von der früheren verschiedene ist und dass sie überhaupt in ihrer hemimorphen bzw. hemiëdrischen Ausbildung ganz besondere Verhältnisse darbieten, ohne dass aber bisher die Formen der Allozimmtsäure auf die an der Isozimmtsäure beobachteten zurückzuführen wären. Ich lasse hier die mir von Herrn Dr. Fock gütigst gemachten Mittheilungen folgen:

#### A l l o z i m m t s ä u r e .

Das vorliegende Präparat (II) zeigt eine ganz andere Ausbildung als das früher untersuchte (I). Während die Krystalle von (I) tafelförmig nach dem Orthopinakoïd waren, sind diejenigen von (II) prismatisch nach der Symmetrieachse. Als neue Querfläche erscheint überdies das hintere Hemidoma  $t = \{401\} + 4P\infty$ ; dasselbe ist

<sup>1)</sup> Der Unterschied in der Löslichkeit der Kalksalze — das der Allozimmtsäure habe ich als »etwas schwerer löslich« bezeichnet — ist nicht sehr bedeutend. Nach meinen jetzt vorliegenden Bestimmungen löst sich 1 Theil allozimmtsaurer Kalk (auf wasserfrei berechnet) in 9.5 Theile Wasser, während der isozimmtsäure zur Lösung 8 Theile Wasser bedarf.

<sup>2)</sup> Es wurden Krystallisiergefässe mit ebenem Boden angewendet, um der Tendenz der Krystalle, abgerundete Flächen zu bilden, entgegenzuarbeiten.

<sup>3)</sup> Zur Beschickung solcher Exsiccatoren wendet man zweckmässig das käufliche »flüssige Paraffin« an, in welchem man soviel festes Paraffin auflöst, dass das Ganze nach dem Erkalten eine vaselinartige Masse bildet.

stets stark gekrümmt, aber von gleicher Grösse wie das Orthopinakoid  $a$ , die primären Hemidomen  $r = \{\bar{1}01\}$  und  $S = \{101\}$  treten nur untergeordnet auf.

Als Endflächen wurden neben dem primären Prisma auch noch die Formen zweier Hemipyramiden beobachtet, dieselben zeigten indessen eine solche Rundung, dass eine Messung nicht durchführbar war.

Im Gegensatz zu (I) sind ferner die Krystalle von (II) in der Regel nur an einem Ende ausgebildet, oder das andere Ende ist von derartig gerundeten Formen gebildet, dass eine Bestimmung derselben unmöglich wird. Die Substanz scheint demnach hemimorph zu sein.

An der Identität der Präparate (I) und (II) ist nach den erhaltenen Messungsergebnissen nicht zu zweifeln:

	Berechnet	Beobachtet	
		I.	II.
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	—	$64^{\circ} 6'$	$63^{\circ} 57'$
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}00)$	—	$58^{\circ} 9'$	$58^{\circ} 11'$
$a : s = (100) : (101)$	—	$56^{\circ} 14'$	$56^{\circ} 17'$
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$73^{\circ} 44'$	$73^{\circ} 37'$	$74^{\circ} 0'$
$m : s = (110) : (101)$	$72^{\circ} 51'$	$72^{\circ} 35'$	$72^{\circ} 40'$
$a : t = (\bar{1}00) : (\bar{4}01)$	$23^{\circ} 7'$	—	ca. $23^{\circ}$

Die aus der Mutterlauge von (II) erhaltenen Krystalle sind, wie die zuerst (I) beschriebenen, tafelförmig nach dem Orthopinakoid. Dieselben besitzen überdies eine weit vollkommenere, allseitige holoëdrische Ausbildung. Als Randflächen wurden ausser den bereits beobachteten Formen  $m = \{110\}$ ,  $r = \{\bar{1}01\}$  und  $s = \{101\}$  auch noch das Klinodoma  $q = \{011\}$  beobachtet, und zwar in vorherrschender Ausdehnung.

	Beobachtet	Berechnet
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$91^{\circ} 50'$	$91^{\circ} 41'$
$q : a = (011) : (100) =$	$89^{\circ} 5'$	$89^{\circ} 3'$
$q : m = (011) : (110) =$	$52^{\circ} 0'$	$51^{\circ} 55'$
$q : m = (011) : (\bar{1}10) =$	$53^{\circ} 26'$	$53^{\circ} 11'$
$q : s = (011) : (101) =$	$53^{\circ} 48'$	$53^{\circ} 58\frac{1}{2}'$
$q : r = (011) : (\bar{1}01) =$	$54^{\circ} 20'$	$54^{\circ} 21'$

In physikalischer Hinsicht wurde Allozimmersäure noch folgenden Versuchen unterworfen:

Drehungsvermögen: 3 g Allozimmersäure in 9 ccm Alkohol gelöst, liessen im 1 dcm-Rohr keine Spur einer Drehung wahrnehmen.

Eine Veränderung der Allozimmtsäure hatte beim Lösen nicht stattgefunden, da sie nach dem Verdunsten des Alkohols rein zurückgewonnen wurde. Einer gleichen Prüfung auf Drehungsvermögen hatte ich, wie hier noch nachträglich bemerkt sein mag, auch früher die Isozimmtsäure mit dem gleichen negativen Erfolg unterworfen. Allerdings war die Concentration damals nicht besonders stark (1 g auf 20 g Alkohol im 1 dm-Rohr) genommen worden, so dass ein sehr schwaches Drehungsvermögen möglicherweise hätte übersehen werden können.

Das elektrische Leitungsvermögen der Allozimmtsäure hat Hr. Prof. Ostwald zu bestimmen die Güte gehabt. Die von ihm gefundene Constante  $K = 0.0138$  weicht von der in Hrn. Ostwald's Laboratorium früher für Isozimmtsäure gefundenen  $K = 0.0158$  zwar etwas stärker ab, als die gewöhnlichen Versuchsfehler, scheint aber Hrn. Ostwald solange noch keinen Unterschied zu begründen, als er die Versuche an der Isozimmtsäure nicht nochmals persönlich kontrollirt hat.

Saures allozimmtsäures *p*-Toluidin,  $(C_9H_8O_2)_2C_7H_9N$ . Zu einigen mehr präparativen Darstellungen mit Allozimmtsäure gab noch ihre auffallende Bildung eines unlöslichen Anilinsalzes Anlass. Mit Dimethylanilin und mit *o*-Toluidin wurde eine derartige Ausscheidung nicht beobachtet, wohl aber mit *p*-Toluidin. Die kalte benzolische Lösung der Säure und der Base erstarren nach dem Vermischen auch hier bald zu einem Krystallbrei seideglänzender farbloser Nadeln, welche unverändert aus Wasser umkrystallisirbar sind und bei  $79-80^\circ$  schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist der des Anilinsalzes analog.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_8O_2)_2 \cdot C_7H_9N$
N	3.60	3.47 pCt.

Indessen sind nicht alle Ammoniaksalze der Allozimmtsäure in derselben eigenthümlichen Weise zusammengesetzt.

Allozimmtsäures Phenylhydrazin,  $C_9H_8O_2 \cdot C_6H_8N_2$ . Die Verbindung fällt beim Vermischen äquivalenter Mengen der Componenten in benzolischer Lösung. Bei wenig Benzol erstarrt die Masse, löst sich aber durch mehr Benzol wieder, und kann dann durch Ligroinzusatz gefällt werden. Farblose Blättchen oder Nadeln, die bei  $74^\circ$  schmelzen und aus heissem Benzol umkrystallisirbar sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$
C	70.52	70.31 pCt.
H	6.41	6.25 »
N	10.50	10.90 »

Zimmtsäures Phenylhydrazin,  $C_9H_8O_2 \cdot C_6H_8N_2$ , wurde zum Vergleich ebenso dargestellt. Es lässt sich aus kochendem Wasser

gut umkrystallisiren. Schöne, in kaltem Benzol und Wasser schwer«, viel schwerer als die vorige Verbindung, lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 110°.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$
N	10.09	10.90 pCt.

Hydrozimmtsaures Phenylhydrazin ist in Benzol äusserst leicht löslich. Durch Ligroïn gefällt, schmilzt es bei 57°. Seideglänzende Nadeln.

Allozimmtsaures Tropin,  $C_9H_8O_2 \cdot C_8H_{15}NO$ , scheidet sich beim Vermischen ätherischer Lösungen äquimolekularer Mengen der Componenten zuerst milchig, dann ölig aus, nach kurzer Zeit verwandelt sich das Oel in hübsche Krystalle, die neutral reagiren und bei 138° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3$
C	70.59	70.59 pCt.
H	8.14	7.95 »
N	5.17	4.84 »

Zimmtsaures Tropin fällt dagegen ölig, ohne später krystallinisch zu erstarren.

Meine Bestrebungen bei der Allozimmtsäure waren weiter darauf gerichtet, aus ihr ihre eigenen Additionsproducte statt derer der Zimmtsäure zu erhalten. Bisher ist mir dies nur in einem Falle und nur unter Aufopferung grosser Mengen Substanz gelungen.

Da ich annahm, dass eine derartige Addition ohne gleichzeitige Umlagerung sich bei den Aethern der Allozimmtsäure leichter als bei der Säure selbst würde bewerkstelligen lassen, ging ich vom Allozimmtsäuremethylester aus, der sich leicht aus allozimmtsaurem Silber durch 48stündiges Stehenlassen mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl bildet.

Derselbe stellt ein dem Isozimmtsäuremethylester gleichendes, farbloses, sehr stark lichtbrechendes Oel dar, dessen Geruch wie der des Isozimmtsäure- und des geschmolzenen Zimmtsäuremethylesters, an Camillentheee erinnert.

Der Allozimmtsäuremethylester wurde in seinem 15fachen Gewicht trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöst, und die für gleiche Moleküle berechnete Brommenge durch einen äusserst engen kapillaren Heber unter Abkühlung und häufigem Umschütteln des Gefässes so langsam zufließen gelassen, dass das Zusammenbringen der Reagentien mehrere Stunden in Anspruch nahm. Die Absorption des Broms ging ohne Bromwasserstoffentwicklung vor sich, da aber schliesslich vollständige Entfärbung noch nicht eingetreten war, wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wo Alles entfärbt, aber auch eine Spur Bromwasserstoff gebildet war.

Aus dem Schwefelkohlenstoff waren grosse, mehrere Gramm schwere, prachtvoll ausgebildete, wasserklare Krystalle auskrystallisirt, die sich durch ihre chemischen Eigenschaften wie auch durch ihren Schmelzpunkt  $117^{\circ}$  als Zimmtsäuremethylesterdibromid erwiesen.

Beim freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes schied sich eine weitere beträchtliche Menge dieser Substanz aus, sodass also der grösste Theil des Allozimmtsäureesters in das zugehörige Zimmtsäurederivat übergegangen war<sup>1)</sup>. Beim völligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes aber blieb ein halbkrySTALLINISCH öLIGER, zÄHER RÜCKSTAND, WELCHER ZUNÄCHST AUF PORZELLAN ABGESAUGT WURDE.

Allozimmtsäuremethylesterdibromid,  $C_9H_7Br_2O_2 \cdot CH_3$ . Die in das Porzellan aufgesaugte Masse wurde darauf aus diesem mit Petroläther kalt extrahirt und ebenso die vorher auf dem Porzellan zurückgebliebenen, dann feingepulverten Krystalle. Kalter Petroleumäther löst Zimmtsäuremethylesterdibromid so gut wie gar nicht, die Allozimmtsäureverbindung dagegen reichlich auf. Der Verdunstungsrückstand dieser Lösung war meist ölig, erstarrte aber beim Reiben vollkommen. Nochmals aus wenig kochendem Petroläther umkrystallisirt, gab er weisse blumenkohllartige Kryställchen, welche scharf bei  $52-53^{\circ}$  schmolzen. Sie sind in Alkali unlöslich, reduciren Kaliumpermanganat nicht und entwickeln, über freier Flamme erhitzt, Brom. Bei der Analyse ergaben sie:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_{10}Br_2O_2$
C	37.08	—	37.27 pCt.
H	3.35	—	3.11 »
Ph	49.35	49.71	49.68 »

Die Verbindung ist also Allozimmtsäuremethylesterdibromid, welches sich von der isomeren Zimmtsäureverbindung bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse und der Schmelzpunkte ganz ebenso unterscheidet, wie Allozimmtsäure von Zimmtsäure. Von dem Allozimmtsäureester werden stets nur kleine Mengen (10—30 pCt.) in diese Verbindung umgewandelt.

Zum besseren Nachweis, dass hier die Alloverbindung vorliegt, versuchte ich aus dem Esterbromid das Brom wieder herauszunehmen, und zur Allozimmtsäure zurückzukehren.

Vorversuche am Zimmtsäuremethylesterdibromid hatten mir ergeben, dass sich die Bromentziehung ohne Ersatz hier leicht durch Be-

<sup>1)</sup> Für Isozimmtsäuremethylester habe ich (XXIII, 151) bereits dieselbe Umwandlung in Zimmtsäuremethylesterdibromid angegeben, aber ich habe die Reaction damals mit viel weniger Substanz und daher ohne eingehendere Berücksichtigung der Nebenproducte studiren müssen.



handeln der methylalkoholischen Lösung mit Zinkdrehsphänen in ähnlicher Weise bewerkstelligen lässt, wie dies für Aethylenjodid durch Erlenmeyer<sup>1)</sup> und für Aethylenbromid durch Gladstone und Tribe<sup>2)</sup> geschehen ist. Beim Uebergiessen des Zinks mit der alkoholischen Zimmtsäuremethylesterdibromidlösung tritt die Reaction unter beträchtlicher Erwärmung von selbst ein, und wird durch  $\frac{1}{2}$ —1 stündiges Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Abgiessen vom Zink wurde die alkoholische Lösung im Wasserbade verdunstet, und der Rückstand mit etwas salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung des Bromzinks abgespült. Es blieb ein öliger, aber alsbald erstarrender Rückstand, der aus verdünntem Methylalkohol umkrySTALLISIRT bei 34° schmolz und sich als Zimmtsäuremethylester erwies. Durch Verseifen mit Natronlauge und etwas Alkohol erhielt man aus ihm reine Zimmtsäure vom Schmp. 133°<sup>3)</sup>.

Bei der gleichen Behandlung des Allozimmtsäuremethylesterdibromids ergaben sich äusserlich dieselben Erscheinungen. Auch hier war aber das Hauptproduct Zimmtsäureester, gegen welches der gleichfalls stets vorhandene Allozimmtsäureester an Menge beträchtlich zurücktrat. Die relativen Mengen konnten nach dem Verseifen der Aether durch Trennung der Säuren festgestellt werden. Natürlich muss die Verseifung sehr vorsichtig geschehen, um eine Umlagerung der Allozimmtsäure hierbei zu vermeiden. Das Verhältniss der zurückgewonnenen Zimmtsäure zur Allozimmtsäure betrug etwa 10:1. Durch künftiger noch vorsichtigeres Arbeiten wird sich aber die Menge der Allozimmtsäure wohl vermehren lassen.

Ich bin noch mit Versuchen beschäftigt, festzustellen, wodurch denn hier eigentlich die Umlagerung des Allozimmtsäureesterbromids zu Zimmtsäureester stattfindet. Diese Versuche scheinen mir nicht unwichtig, denn wenn die Umlagerung hier lediglich durch Abspaltung der Bromatome erfolgt, so lässt sich hier zur Erklärung nicht die Aufeinanderfolge der Reactionen heranziehen, welche Wislicenus<sup>4)</sup> für ähnliche Vorgänge bei der Abspaltung von Jod wohl mit Recht geltend macht. Dann müsste man ausser der Drehung der einwerthig gebundenen Kohlenstoffatome um ihre Axe noch einen Platzwechsel der Atome an demselben Kohlenstoff annehmen, der mir mit der

<sup>1)</sup> siehe dessen Lehrbuch der organ. Chem. Bd. I, S. 425.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 364.

<sup>3)</sup> Diese Methode der Fortnahme addirten Broms dürfte auch für die Additionsproducte der Ester anderer ungesättigter Säuren anwendbar sein; dahingehende Versuche mit den Bromiden der Ester der Croton-, Fumar-, Malein-, Citra-, Ita-, Mesoconsäure etc. sind in meinem Laboratorium im Gange.

<sup>4)</sup> Wislicenus: Ueber die räumliche Anordnung der Atome etc. S. 31.

Wislicenus'schen Theorie eigentlich unvereinbar erscheint, insofern er sie ihrer Schärfe beraubt.

Die Versuche über Isq- und Allozimmtsäure kann ich nur langsam fördern, weniger wegen der schwierigen Materialbeschaffung als wegen der grossen Verluste, die mit der Umlagerung zusammenhängen. So gingen bei dem Versuch vom Allozimmtsäureester durch das Bromid und zu ersterem zurück nach Obigem von 20 g 19.6 g durch Umlagerung verloren. Dies ist der Grund, weshalb auch der letztere Versuch noch nicht in der wünschenswerthen Vollständigkeit durchgeführt ist.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

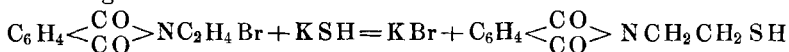
### 189. S. Gabriel: Ueber einige Abkömmlinge des Aethylamins.

[Aus dem I. Berl. chem. Univ.-Laborat. No. DCCCXXIV.]

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

#### I. Bromäthylphtalimid und Kaliumsulfhydrat.

Die Einwirkung des alkoholischen Kaliumsulfhydrates auf Bromäthylphtalimid ist bereits Gegenstand einer kurzen Notiz gewesen, welche ich vor 2 Jahren in diesen Berichten<sup>1)</sup> veröffentlicht habe. Damals wurde gezeigt, dass die Reaction wesentlich nach folgender Gleichung:



d. h. unter Bildung von Aethylmercaptophtalimid verläuft, und dass man durch Zerlegung dieses Imids mit Salzsäure zum salzsauren Aethylamidomercaptan  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})\text{HCl}$  gelangt. Die Werthe, welche bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes beider Verbindungen erhalten und am angegebenen Orte mitgetheilt worden sind:

	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NSO}_2$		$\text{C}_2\text{H}_7\text{NS} \cdot \text{HCl}$	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
S	15.46	13.20	28.19	27.03 pCt.
Cl	—	—	31.28	32.61 »

liessen aber erkennen, dass beiden Körpern und zwar besonders dem Imid gewisse Mengen einer schwefelärmeren resp. schwefelfreien Substanz beigemischt sein müssten; das genannte Chlorhydrat konnte, so ward vermuthet, etwas Chloräthylaminchlorhydrat enthalten, dessen

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte, XXII, 1137.