

eingreifen und gährungsregend wirken können, deren Geometrie nicht zu weit von derjenigen des Traubenzuckers abweicht. Allerdings bestehen auch für die natürlichen Hexosen feine Unterschiede in dem Protoplasma der einzelnen Hefen, wie namentlich das Verhalten des *S. apiculatus* gegen Galactose beweist. Diese Erfahrung deutet darauf hin, dass Gewöhnung oder Zuchtwahl die Gährwirkung einer Hefenart verändern können, und wir haben selbst den kühnen Versuch unternommen, eine solche chemische Umzüchtung vorzunehmen.

*S. Pastorianus* I. wurde mit Hefedecoct als Nährmaterial und einem Gemisch von *l*-Mannose und Traubenzucker in der früher beschriebenen Weise behandelt und nach je 2, 3 oder 8 Tagen die Flüssigkeit erneuert. Dabei wurde die Menge des Traubenzuckers, welche anfangs 50 pCt. des gesammten Zuckers betrug, immer mehr verringert. Die Hefe vermehrte sich unter den gegebenen Bedingungen recht gut und vergährte den Traubenzucker, selbst wenn seine Menge auf 0.5 pCt. der gesammten Lösung herabgemindert war, mit Leichtigkeit. Sobald aber derselbe ganz fehlte, blieb auch jede Gährwirkung aus. Die *l*-Mannose wurde also auch trotz der Gelegenheit zur Anpassung, welche der Hefe im Laufe von 3 Monaten und manchem Generationswechsel geboten war, nicht angegriffen und das Resultat des Versuchs ist ein rein negatives. Das schliesst aber nicht aus, dass derselbe unter veränderten Verhältnissen wiederholt erfolgreich ausfällt.

### 384. C. Liebermann: Weitere Untersuchungen über die Allozimmtsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Juni vom Verfasser.)

Der Antheil der Abfallsäuren aus der technischen Spaltung der Cocainnebenalkaloide, welcher mir bisher hauptsächlich zur Allozimmtsäuredarstellung gedient hatte und eine dunkle, halbflüssige, theerige Masse darstellt, wurde diesmal der Winterkälte ausgesetzt und der dabei fest ausgeschiedene Antheil durch Absaugen beseitigt. Dadurch war das rückständige Oel derartig an Allozimmtsäure angereichert<sup>1)</sup>, dass letztere nach einem gegen früher sehr vereinfachten Verfahren gewonnen werden konnte.

Zu dem Zwecke wurde das Oel mit seinem 6—8fachen Volumen Ligroin ausgeschüttelt, die abgehobene Ligroinlösung, welche jetzt die

<sup>1)</sup> Das Oel enthält ca. 10 pCt. Allozimmtsäure, neben einigen anderen Säuren, und hauptsächlich Ester der Zimmtsäure, Allozimmtsäure u. A.

Allozimmtsäure enthält, klar filtrirt und mit Anilin versetzt. Das Ganze erstarrt alsbald zu den schönen, nadelförmigen Krystallen des allozimmtsäuren Anilins. Den Anilinzusatz unterbricht man, sobald eine schnell filtrirte Probe mit Anilin keine krystallinische Ausscheidung mehr giebt. Das so ausfallende Anilinsalz färbt sich an der Luft vorübergehend schön roth, wohl in Folge eines geringen Furfurolgehalts des Ausgangsmaterials; auf Thonplatten abgesaugt verschwindet diese Färbung sehr rasch. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol war das Salz schneeweiss und absolut rein. Der grossen Gefälligkeit der Braunschweiger Chininfabrik verdanke ich 1½ Kilo so hergestellten Anilinsalzes, wofür ich derselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank abstatte.

Aus dem Anilinsalz wurde durch Zusatz von Salzsäure und Ausäthern die Allosäure gewonnen. 500 g des ersteren lieferten dabei 370 g = 74 pCt. Allosäure; theoretisch sollten nach der früher von mir festgestellten Formel des Salzes  $(C_9H_8O_2)_2 \cdot C_6H_7N$  76 pCt. = 380 g Säure erhalten werden; der Rest von 10 g (= 2 pCt.) stellt den beim Arbeiten nicht besonders vermiedenen Verlust dar. Die Säure war so rein (Schmelzpunkt scharf 68°), dass sie, als sie nach dem Abdestilliren des Aethers in grossen Massen und demgemäss langsamer zum Erstarren kam, im Innern der Masse schöne Krystalldrusen ausbildete.

Das reine Anilinsalz eignet sich auch gut zum Aufbewahren der Säure, die sich übrigens in reinem Zustand, gegen Licht geschützt, auch für sich sehr gut und dauernd hält.

Einmal im Besitz so grosser Mengen Säure konnte ich jetzt auch Versuchen näher treten, welche ich früher bei beschränktem Material, wegen zu grosser Verluste durch Umlagerung, hatte aufgeben müssen.

Namentlich hatte ich die Darstellung von Allozimmtsäureanhydrid und Allozimmtsäuredibromid ins Auge gefasst, letzteres, um es dann auf seine Spaltbarkeit in optisch active Modificationen zu untersuchen.

#### Allozimmtsäureesterdibromid und Allozimmtsäuredibromid.

Die Addition von Brom zum Allozimmtsäuremethylester war mir schon früher<sup>1)</sup> gelungen. Ich hatte aber höchstens 10 bis 30 pCt. der theoretischen Ausbeute an dieser Verbindung erhalten, während der Rest zu Zimmtsäuredibromid geworden war. Inzwischen hat J. Wislicenus<sup>2)</sup> gelegentlich seiner Controverse mit Fittig über die Bromide der Angelica- und Tiglinsäure ein etwas abgeändertes Verfahren zur Gewinnung des Dibromids der labileren Säure gegeben, welches unter Ausschluss von Licht und Wärme zugleich auf Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1108.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 272, 17.

wendung stark überschüssigen Broms, in dessen Schwefelkohlenstofflösung die Säure eingetragen wird, beruht. Dieses Verfahren wurde jetzt für die Darstellung des Dibromids des Allozimmtsäuremethylesters benutzt und zwar mit bestem Erfolge; die Ausbeute stieg sogleich auf 40—50 pCt. der theoretischen. Die Substanz zeigte die früher angegebenen Eigenschaften und gab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_9H_7(CH_3)Br_2O_2$ .

Procente: Br 49.69.

Gef. » » 49.00.

Die günstige Wirkung der neuen Bromirungsart beruht wohl darauf, dass der Bromüberschuss eine schnellere Bromaddition an den Allozimmtsäureester veranlasst und dadurch wenigstens ein Theil des Letzteren der Umlagerung in Zimmtsäureester entzogen wird. Constatirt wurde wenigstens, dass Allozimmtsäureesterdibromid selbst nicht mehr besonders zur Umlagerung neigt. — Es wurde noch festgestellt, dass das Allozimmtsäuremethylesterdibromid bei geeigneter Behandlung ganz in derselben Weise und mit ähnlicher Ausbeute in Phenylpropiolsäure übergeht, wie Zimmtsäureesterdibromid.

An Allozimmtsäure selbst Brom zu addiren war mir früher nicht gelungen; so gut wie Alles hatte sich in Zimmtsäuredibromid umgewandelt, während das Derivat der Allosäure nur in zweifelhaften Spuren vorhanden war. Daher wurde, wie eben der Ester, so jetzt auch die Säure dem modificirten Verfahren von Wislicenus unterworfen und zwar unter genauer Einhaltung der von ihm (l. c.) angegebenen Verhältnisse. Als zweckmässig erwies es sich aber, in einem Gefässe nicht mehr als 8 g Allosäure auf einmal zu verarbeiten. Demnach wurden 8 g Säure, in 64 g frisch destillirten Schwefelkohlenstoffs gelöst, zu 24 g reinem Brom in 50 g Schwefelkohlenstoff im Laufe von 2 Stunden zugegeben; statt des darauf folgenden 20 stündigen Stehens dieser Mischung genügte es auch einige Stunden im Maull'schen Schüttelapparat bei Lichtabschluss durchzuschütteln. Das hierauf vom Schwefelkohlenstoff und Bromüberschuss wie bei Wislicenus befreite Product bildete eine weisse Krystallmasse vom nahezu theoretischen Gewicht, die aus Zimmtsäuredibromid und der neuen Verbindung bestand. Durch Extraction mit kaltem Schwefelkohlenstoff blieb das in diesem Lösungsmittel unlösliche Zimmtsäuredibromid zurück im Betrage von etwa 60 pCt. der Gesamtmasse. Der in Schwefelkohlenstoff lösliche Theil bildete nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein zähes Oel, welches nach einiger Zeit oder beim Einrühren eines vorrätigen Krystalls der neuen Verbindung zu nadelförmigen Krystallen erstarrte. Diese wurden noch zweimal mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, wobei noch kleine Mengen Zimmtsäuredibromid zurückblieben; dann wurde die neue Verbindung entweder mit etwas Petroläther ausgekocht, wobei sie als schneeweisses

Pulver hinterblieb, oder in wenig Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Die Verbindung schmilzt in reinem Zustand bei 91—93°; wie die Analyse zeigt, ist dieselbe Allozimmtsäuredibromid:

Analyse: Ber. für  $C_9H_5O_2 \cdot Br_2$ .

Procente: Br 51.95, C 35.06, H 2.57.

Gef. » » 52.15, » 33.95, » 3.11.

Um die Natur der Verbindung als Allozimmtsäuredibromid noch besser zu sichern, wurde sie durch Sättigen ihrer methylalkoholischen Lösung mit Salzsäure in den Methylester übergeführt. Das Product erwies sich mit dem früher beschriebenen Allozimmtsäureesterdibromid vollständig identisch und ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_9H_7O_2(CH_3)Br_2$ .

Procente: Br 49.69, C 37.27, H 3.10.

Gef. » » 48.75, » 37.56, » 3.73.

Allozimmtsäuredibromid unterscheidet sich in seinen äusseren Eigenschaften aufs Schärfste von dem stereoisomeren Zimmtsäuredibromid; die Schmelzpunktsdifferenz beider beträgt 110°; in Schwefelkohlenstoff und in Benzol ist Zimmtsäuredibromid fast unlöslich, die Alloverbindung sehr leicht schon in der Kälte löslich. Die chemischen Eigenschaften des Allozimmtsäuredibromids fallen mit denen des Zimmtsäuredibromids zusammen. In nichtüberschüssiger Soda löst es sich klar; mit überschüssiger, wie durch Kochen mit Wasser spaltet es Bromstyrol ab. Die erstere Lösung entfärbt Kaliumpermanganat nicht momentan aber leichter als Zimmtsäuredibromid. Ueberhaupt zerfällt die Alloverbindung etwas leichter. Zur Umlagerung in Zimmtsäuredibromid erwies sie sich weder in Benzol am Licht noch beim Kochen mit Jod in Schwefelkohlenstoff geneigt. Bei der obigen Verarbeitung der Allozimmtsäure wurden c. 30 pCt. Allozimmtsäuredibromid, der Rest als Zimmtsäuredibromid erhalten.

Allozimmtsäuredichlorid,  $C_9H_5O_2Cl_2$ .

Mit denselben Vorsichtsmaassregeln wie das Dibromid lässt sich auch das Dichlorid der Allozimmtsäure darstellen, durch Eintragen der Säure in das anderthalbfache des theoretischen Gewichts Chlor enthaltenden Schwefelkohlenstoff. Auch hier bilden sich daneben grosse Mengen Zimmtsäuredichlorid. Von letzterem wird das Allochlorid durch Extraction mit kaltem Schwefelkohlenstoff getrennt. Zur Entfernung allfallsig unveränderter Allozimmtsäure wird es in viel Alkohol gelöst und durch Wasser als Oel ausgefällt, Allozimmtsäure bleibt dabei in Lösung.

Es gelang mir bisher nicht, das Allochlochlorid in krystallisirter Form, sondern nur als zähes Oel mit Anzeichen von Krystallisation zu erhalten, das offenbar noch nicht ganz rein war. Bei der Analyse ergab sich:

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_2Cl_2$ .

Procente: Cl 32.42.

Gef. » » 31.39.

#### Bromstyrol aus Allozimmtsäuredibromid.

Eine etwas genauere Kenntniss dieses Bromstyrols im Vergleich zu dem aus Zimmtsäuredibromid entstehenden schien mir von Interesse, zumal man nach den stereochemischen Ansichten von Wislicenus hier wohl das Auftreten eines Isomeren erwarten durfte. 8 g Allozimmtsäuredibromid lieferten bei  $1\frac{1}{2}$  stündigem Kochen mit Wasser etwa 2 g Bromstyrol<sup>1)</sup>, welches durch Destillation mit Wasserdampf und Trocknen mit Chlorcalcium gereinigt wurde. Aeusserlich und in Bezug auf sein Erstarren in der Kältemischung unterscheidet es sich in nichts von dem aus Zimmtsäuredibromid erhältlichen Bromstyrol. Es schmolz etwas zu niedrig, bei ca.  $+2^\circ$ , statt  $+7^\circ$ , doch verhielt sich auch Bromstyrol aus Zimmtsäuredibromid bei derselben nicht völlig erschöpfenden Reinigung ebenso. Am charakteristischsten für Bromstyrol ist sein Dibromid; dasselbe krystallisirt aus Ligroin beim Verdunsten des letzteren in schönen seideglänzenden Nadeln, welche bei  $36-38^\circ$  schmelzen<sup>2)</sup>. Das Bromstyrol aus Allozimmtsäuredibromid ergab ein hiermit genau identisches, bei  $36-38^\circ$  schmelzendes Bromstyroldibromid.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7Br_2$ .

Procente: Br 69.97.

Gef. » » 69.50.

Bei dieser Gelegenheit hielt ich es auch nicht für unnütz, Bromstyrol aus optisch activem Zimmtsäuredibromid in derselben Richtung und in Bezug auf das Nichtvorhandensein von optischer Activität zu prüfen. 9 g Zimmtsäuredibromid  $[\alpha]_D = +62^\circ$  wurden für den Versuch geopfert. Ich erhielt das Bromstyrol nicht ganz so rein, da es schon bei  $0^\circ$  schmolz, das Dibromid aber wieder mit den richtigen Eigenschaften und Schmelzpunkt. Das Bromstyrol zeigte, wie zu erwarten, kein Drehungsvermögen.

An der Identität der Bromstyrole aus diesen drei Provenienzen ist daher kein Zweifel.

#### Zerlegung des Allozimmtsäuredibromids in optisch active Componenten.

Während für Maleinsäuredibromid, der Theorie nach, die Nichtspaltbarkeit in optisch active Moleküle prognosticirt werden muss, sollte das Allozimmtsäuredibromid, auch wenn es, wie wahrscheinlich, die maleinoide Formel besitzt, der Theorie nach in optisch Isomere

<sup>1)</sup> Zimmtsäuredibromid lieferte unter denselben Bedingungen etwa die gleiche Menge.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 195, 142.

spaltbar sein, da seine beiden asymmetrischen Kohlenstoffe ungleichwerthig sind. Ich erwartete diese Activität indessen sehr gering zu finden, in der Annahme, dass sich die Drehungsrichtungen der beiden Kohlenstoffe hier zum Theil aufheben würden. Die ersten mit Strychnin vorgenommenen Spaltungsversuche ergaben denn auch in der That eine Zerlegung in, und zwar recht schwach drehende Componenten; da aber Allozimmtsäuredibromid viel leichter zersetzlich ist, als Zimmtsäuredibromid, und daher unter der Behandlung mit Strychnin in Alkohol sehr stark unter Bromwasserstoffabspaltung leidet, so ging ich alsbald dazu über, die Spaltung mit Cinchonidin in Benzol zu versuchen, die Hirsch<sup>1)</sup> in meinem Laboratorium bei dem Zimmtsäuredibromid so gute Resultate gegeben hatte.

Bei diesen Versuchen stand, wenn sie zu einem irgend abschliessenden Ergebniss führen sollten, eine sehr langwierige Arbeit mit einer grossen Zahl von Ansätzen und Krystallisationen in Aussicht, wie dies meine Arbeiten über die Spaltung des Zimmtsäuredibromids<sup>2)</sup> gezeigt haben.

Es handelte sich hier aber auch noch um den Verbrauch ganz beträchtlicher Mengen Allosäure. Dennoch erschien mir die Erweiterung unserer Kenntnisse nach dieser Richtung erwünscht, und ich habe demnach 226 g Allozimmtsäure, wie oben in Antheilen von 8 g, in Dibromid verwandeln lassen, wobei 140 g Allozimmtsäuredibromid neben 324 g Zimmtsäuredibromid erhalten wurden. Für die Ansätze mit Cinchonidin wurde wie folgt verfahren:

4 Th. feingepulvertes Cinchonidin wurden in ca. 100 Th. Benzol in der Wärme gelöst und beim Abkühlen unter fleissigem Umschütteln zum Ausfallen gebracht. Hierbei scheidet es sich sehr fein vertheilt aus, was für die weitere Verarbeitung durchaus erforderlich ist. Zu dieser erkalteten Mischung wird eine Lösung von 5 Th. Allozimmtsäuredibromid in 50 Th. Benzol möglichst schnell zugegeben. Alles löst sich rasch bis auf einen geringen Theil Cinchonidin, der dann auch etwas Cinchonidinsalz zur Ausscheidung bringt. Jetzt muss schnell durch ein bereit gehaltenes, gut laufendes Filter filtrirt werden. Die Ausscheidung des gewünschten Salzes aus dem Filtrat beginnt bald, vollzieht sich aber doch langsam und ist erst nach 24 Stunden im Wesentlichen beendigt. Die Krystallisation erfolgt dabei in feinen, concentrisch angeordneten Nadeln.

Die Ausscheidung enthält meist etwa  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ , bisweilen aber auch weniger, der angesetzten Säure, in der Form des Salzes  $C_9 H_8 Br_2 O_2 + C_{19} H_{22} N_2 O$ , welches meist einen geringen Ueberschuss mit ausgeschiedenen Cinchonidins enthält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 888.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 249, 832, 1665.

Diese Zusammensetzung des Salzes beweisen die zahlreich ausgeführten quantitativen Zerlegungen desselben in Säure und Basis, sowie die folgende Brombestimmung des Salzes:

Analyse: Ber. für  $C_9H_8Br_2O_2$ ,  $C_{19}H_{22}NO_2$ .

Procente: Br 26.58.

Gef. » » 24.12

Die Verarbeitung des ausgeschiedenen Salzes auf die Säure geschieht, indem man dasselbe mit kalter Salzsäure und Aether aufnimmt, die ätherische Lösung abhebt, mit Chlorcalcium trocknet und sie verdunstet. Die freigemachte Säure ist Alloximmsäuredibromid, das von etwaigen kleinen Mengen Zimmsäuredibromid wie oben befreit wird.

Der erste Anschuss ergibt stets — ganz wie bei Zimmsäuredibromid und Cinchonidin — nach links drehende Säure. Je nach der Langsamkeit und Menge der Ausscheidung betrug die Drehung derselben  $[\alpha]_D = -13^\circ$ ,  $-21^\circ$  oder  $-30^\circ$ . In der Benzollösung befindet sich die entsprechende Menge rechtsdrehender Säure. Diese Benzolmutterlaugen werden so verarbeitet, dass man sie mit verdünnter Salzsäure schüttelt, das nun das Alloximmsäuredibromid enthaltende Benzol abhebt, dasselbe mit Wasser schüttelt, dann trocknet und abdestillirt. Die Säure leidet immer etwas bei dieser Behandlung, was man an dem Auftreten des Geruchs nach Bromstyrol beim Verjagen der letzten Antheile Benzol erkennt.

Setzt man die Linkssäure unter den obigen Verhältnissen von neuem an, so giebt sie höher linksdrehende Säure u. s. w.; die erste, schwach drehende Rechtssäure (z. B.  $[\alpha]_D = +7^\circ$  oder  $+10^\circ$ ) giebt bei neuem Ansatz zunächst nochmals eine geringe Ausscheidung des Salzes der Linkssäure. Die weitere Anreicherung der Rechtssäure ist nach diesem Verfahren nicht ausführbar, weil, wahrscheinlich durch das Abdestilliren so grosser Mengen Benzol, das Alloximmsäuredibromid immer mehr, nach 3—4 Wiederholungen sogar der Hauptmenge nach, zerfällt, und zwar in die Glaser'sche  $\alpha$ -Bromzimmsäure. Letztere wurde dabei vollständig rein erhalten und durch ihre Eigenschaften, sowie durch die Analyse identificirt.

Berechnet für  $C_9H_7BrO_2$ : Procente: Br 35.24.

Gef. » » 35.06.

Auf die Weiterverfolgung der Rechtssäure habe ich daher verzichtet und nur die, wie ersichtlich, leichter verfolgbare Linkssäure weitgehend durch immer wieder erneuerte Ansätze derselben Art gespalten. Da aber jeder folgende Ansatz, mit Reinigung, Polarisation, nothwendigem Verlust etc., nur ca.  $\frac{1}{4}$  der verwendeten Säure in Form stärker drehender zurückgiebt, so sieht man, dass der Aufsuchung der höchst polarisirenden Säure materiell gewisse Grenzen gesteckt sind.

Ich verzichte darauf, an dieser Stelle eine tabellarische Uebersicht aller so ausgeführten Fractionirungen des Allozimmtsäuredibromids zu geben; sie verliefen, nur mit umgekehrtem Vorzeichen, ganz ähnlich wie sie für das Zimmtsäuredibromidstrychnin in meiner resp. Hartmann's und meinen Arbeiten (l. c.) mitgeteilt sind. Erwähnen möchte ich nur, dass in ununterbrochener, 4–5 wöchentlicher Fractionirung ungefähr 40 Fractionen ausgeführt wurden, um das Material möglichst nach + und – zu zerlegen und namentlich zur höchst polarisirenden Linkssäure zu gelangen.

Allgemein konnte constatirt werden, dass der ausgeschiedenen Linkssäure stets ein genau gleicher Drehungsbetrag an in den Mutterlaugen vorfindlicher Rechtssäure entsprach. Das Drehungsvermögen stieg übrigens sehr rasch, z. B. gleich anfangs auf  $[\alpha]_D = -30^\circ$ , oft, wenn geringe Ausscheidung stattfand, um 20 und mehr Grade für jede Einzeloperation. Die höchste beobachtete Polarisation betrug  $[\alpha]_D = -83.2^\circ$ .

Ob damit die Höchstpolarisation erreicht<sup>1)</sup> oder wahrscheinlicher nahezu erreicht ist, kann noch nicht sicher angegeben werden, da an dieser Stelle des Zeit- und Materialverlustes wegen die Arbeit vorläufig abgebrochen wurde. Beiläufig sei erwähnt, dass diese spec. Drehung beträchtlich höher als die am Zimmtsäuredibromid beobachtete ist.

Die optisch-activen Allozimmtsäuredibromide zeigten, gereinigt, bis auf die optische Activität genau die gleichen Eigenschaften, welche oben für die inactive Ausgangssubstanz angegeben worden sind.

Linksallodibromid  $[\alpha]_D = -71^\circ$  ergab:

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_2 \cdot Br_2$ .

Procente: Br 51.95.

Gef. »     »     52.20.

Mit diesen Versuchen sind an Stelle des bis vor Kurzem allein bekannten inactiven Zimmtsäuredibromids jetzt die zwei theoretisch möglichen stereoisomeren racemischen Säuren und die zugehörigen 4 activen Componenten bekannt. Danach lassen sich jetzt auch einige Fragen beantworten, welche ich in einem früheren Stadium<sup>2)</sup> dieser Arbeit aufgeworfen habe. So ergibt sich aus der ungemein grossen äusseren Verschiedenheit des Allo- vom Zimmtsäuredibromid, dass das inactive Zimmtsäuredibromid, wie damals auch auf andere Weise sehr wahr-

<sup>1)</sup> Polarisirt wurden durchgehends alkoholische Lösungen, welche 15 bis 20 Gew.-Proc. Allozimmtsäuredibromid enthielten; für die höchsten Polarisationen wurde die Säure nochmals ganz besonders gereinigt, bis zum Schmelzpunkt  $91-93^\circ$ . Die polarisirte Säure war, wie übrigens immer, vollständig stickstoff- (d. h. alkaloid-) frei.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 250.



scheinlich<sup>1)</sup> gemacht wurde, nur seine beiden nachgewiesenen activen Componenten, nicht auch die beiden activen Stereoisomeren enthält.

Auch die ebendort behandelte Frage, ob noch 2 weitere racemische Zimmtsäuredibromide, nämlich aus Rechtszimmtsäuredibromid und Linksallozimmtsäuredibromid und umgekehrt existiren, habe ich der Beantwortung näher gebracht. Gleiche Gewichte + Zimmtsäuredibromid ( $[\alpha]_D = +64^\circ$ ) und - Allozimmtsäuredibromid ( $[\alpha]_D = -70^\circ$ ) wurden in Aether gelöst<sup>2)</sup> mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade blieb eine Masse zurück, die aus Krystallen und einem Oel bestand, welches dann beim Erkalten fest wurde. Falls die beiden Componenten unverbunden geblieben waren, mussten sie sich nun mit kaltem Schwefelkohlenstoff leicht quantitativ und mit ihren früheren Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit, Drehungsvermögen) begabt zurückerhalten lassen. Der Versuch zeigte, dass Letzteres thatsächlich der Fall ist. Beide Säuren wurden nahezu quantitativ jede mit der ihr zukommenden Drehungsrichtung und mit ihren so scharf verschiedenen Eigenschaften zurück- erhalten. Zimmtsäuredibromid und Allozimmtsäuredibromid bilden also unter sich keine racemische Verbindung.

#### Allozimmtsäureanhydrid, $(C_9H_7O)_2O$ .

Bisher hat man kein Mittel, das Radical der Allozimmtsäure leicht in andere Verbindungen zu übertragen. Wie wünschenswerth ein solches wäre, geht schon daraus hervor, dass sich unter den regelmässig auftretenden Cocaïnebenalkaloïden, den Spaltungsproducten nach zu schliessen, auch ein Allocinnamylcocaïn befinden muss, welches man vielleicht, wie es beim Cinnamylcocaïn der Fall war, erst dann in der Pflanze auffinden wird, wenn man auf synthetischem Wege seine näheren Eigenschaften kennen gelernt hat.

Meine, diese Ber. 27, S. 284, mitgetheilten Erfahrungen über eine bei niedriger Temperatur verlaufende Zimmtsäureanhydridbildung hatten es nun wahrscheinlich gemacht, dass sich auf demselben Wege aus der Allosäure Allozimmtsäureanhydrid ohne Umlagerung würde gewinnen lassen. Dies ist in der That der Fall.

5 Theile Allozimmtsäure werden zu dem Zweck mit 8 Theilen Essigsäureanhydrid auf dem Sandbade 10 Minuten lang gekocht und hierauf das überschüssige Essigsäureanhydrid bei nicht über  $100^\circ$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1665.

<sup>2)</sup> In einem besonderen Versuch war festgestellt worden, dass sich hochdrehendes Rechts- mit hochdrehendem Linkszimmtsäuredibromid in alkoholischer Lösung sofort racemisch verbindet. Dies geht daraus hervor, dass sich die Mischung gegen Strychnin wieder ganz wie inactives Zimmtsäuredibromid verhält, nämlich ganz allmählich Strychninsalz des Rechtszimmtsäuredibromids von niedriger Polarisation abscheidet.

verjagt. Man löst darauf in Aether und schüttelt mit Soda durch, um freie Allosäure zu entfernen. Beim Verdunsten des sorgfältig getrockneten Aethers bleibt das Allozimmtsäureanhydrid als ein auch in der Kälte nicht erstarrendes farbloses Oel zurück. 20 g Allozimmtsäure gaben 15 g Anhydrid. Dass es dasjenige der Allozimmtsäure war, bewies seine Wiederzerlegung mit alkoholischem Kali, welche fast reine Allozimmtsäure ergab.

Für sich erhitzt und ebenso bei monatelangem Stehen im Exsiccator geht Allozimmtsäureanhydrid zum grossen Theil in Zimmtsäureanhydrid über.

Allocinnamylcocaïn,  $C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3$ .

Man stellt zuerst Allocinnamylecgonin dar. 3 Theile Allozimmtsäureanhydrid, 2 Theile Ecgonin und 1 Theil Wasser werden hierzu auf dem siedenden Wasserbade 2 Stunden erhitzt. Dies geschieht unter fortwährendem Rühren oder Schütteln behufs Mischung der anfangs vorhandenen 2 Schichten, welche allmählich zu einer homogenen, klaren Flüssigkeit werden. Zur Entfernung des unverbrauchten Anhydrids und der freien Säure wird mit Aether ausgeschüttelt; die dabei in den Aether übergegangene Säure erwies sich noch als unveränderte Allosäure. Das in Aether unlöslich gebliebene Oel wird hierauf zur Entfernung freien Ecgonins mehrmals mit ganz kleinen Mengen Wasser behandelt.

Die Ausbeute an so entstandenem Allocinnamylecgonin ist unbefriedigend, entsprechend den beträchtlichen zurückgewonnenen Mengen an unverbundener Allozimmtsäure und Ecgonin. Zur Ueberführung in das entsprechen Cocaïn wird das Allocinnamylecgonin mit absolutem Methylalkohol aufgenommen und mit Salzsäuregas gesättigt 36 Stunden stehen gelassen. Hierauf verjagt man schnell in der Wärme den Alkohol und die Salzsäure (oder giesst auf Eis aus), nimmt mit wenig Wasser auf, filtrirt durch ein Nassfilter und fällt aus dem Filtrat die Base mit Sodalösung. Sie wurde nur als Oel erhalten. 9 g Ecgonin gaben nur circa 1 g Allocinnamylcocaïn. Platinchlorid fällt aus dessen salzsaurer Lösung einen charakteristischen, ledergelben Niederschlag, das salzsaure Allocinnamylcocaïnplatinchlorid,  $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , welches bei 80° getrocknet ergab:

Analyse: Ber. Procente: Pt 18.25.

Gef. » » 18.19.

Durch wässrige Säuren wird Allocinnamylcocaïn in Ecgonin, Methylalkohol und Allozimmtsäure gespalten.

Zur Krystallform der Allozimmtsäure.

Während der letzten Jahre war ich vielfach bemüht, festzustellen, ob sich die Isozimmtsäure gegenüber der Allosäure als eine selbst-

ständige Form aufrecht erhalten lässt oder ob ihre von der Allosäure abweichenden Eigenschaften (erniedrigter Schmelzpunkt, leichtere Löslichkeit in Ligroïn, grössere Lichtempfindlichkeit) sich nicht doch vielleicht auf spurenweise Verunreinigungen der Allosäure, die allerdings in der Analyse gar nicht mehr zum Vorschein kämen, zurückführen lassen. Die genannten Eigenschaftsänderungen wären ja damit leicht in Einklang zu bringen und lassen sich theilweise ebenso an nicht ganz reiner Allosäure wahrnehmen. Nicht so ist dies bezüglich der von Dr. Fock gemessenen Krystallformen der Allo- und Isozimmtsäure der Fall, die sich nicht aufeinander zurückführen liessen.

Diese Zweifel veranlassten mich zu fortgesetzten Versuchen, die einschlägigen technischen Rohsäuren durch verschiedene Krystallisations- und andere Mittel zu reinigen, natürlich unter Vermeidung von Anilin, da dieses der Umlagerung der Iso- in die Allosäure verdächtig ist.<sup>1)</sup> Es ist mir aber nie wieder gelungen, tadellos reine und messbare Krystalle der Isozimmtsäure zu erlangen. Dadurch halte ich aber die Frage nach der selbstständigen Existenz der Isozimmtsäure keineswegs für entschieden oder spruchreif; zumal gegenwärtig für die Zwecke der Cocaïnfabrication ganz andere Cocablätter zur Verwendung kommen als früher.<sup>2)</sup> Dagegen habe ich aus meinen Versuchen die Ueberzeugung erlangt, dass auf diesem Wege die Entcheidung wohl nicht leicht herbeizuführen sein dürfte.

Ich habe mich daher bemüht, der Frage auf einem anderen Wege näher zu treten, welchen die jetzt reichlicher zugängliche Allosäure zuliebt. Es schien mir nämlich angezeigt, zu versuchen, durch neue Krystallisationsarten der Allosäure auch aus solchen Mitteln, welche wegen der Leichtlöslichkeit der Säure grössere Materialmengen beanspruchen und daher früher vermieden werden mussten, vielleicht zu solchen neuen Krystallausbildungen zu gelangen, die über die krystallographischen Verhältnisse der Säure neues Licht verbreiten könnten. Diese Versuche haben, wie mir Hr. Dr. A. Fock, der sich den krystallographischen Messungen wieder bereitwilligst unterzog, freundlichst mittheilt, auch zu dem Resultat geführt, dass eine grosse Zahl neuer Flächen aufgefunden wurden. Definitive Schlüsse hat auch Hr. Fock aus seinen Messungen noch nicht zu ziehen vermocht, dagegen scheint sich wenigstens die Möglichkeit zu ergeben, dass die gemessenen Krystallformen der Iso- und Allosäure sich vielleicht doch auf einander zurückführen liessen.

<sup>1)</sup> Bei Hindurchführung durch das Anilinsalz geben alle Fractionen stets, wenn auch nicht quantitativ, so doch leicht und reichlich, reine Allosäure.

<sup>2)</sup> Die Ecgoninspaltung der Nebenalkaloide gestattet nämlich jetzt noch vorthellhaft die Verarbeitung auch solcher Blättersorten, die sehr arm an eigentlichem Cocaïn sind.

Die Herstellungsweisen für die Krystalle waren folgende: Aus reiner Alloximmsäure wurden zunächst kleinere Krystalle gewonnen durch Stehenlassen einer für gewöhnliche Temperatur etwas übersättigten Lösung der Säure in Benzol. Diese wurden zum Weiterwachsen einzeln an Haaren befestigt in eine bei gewöhnlicher Temperatur gerade gesättigte Benzollösung der Alloxäure eingehängt. Die Lösung befand sich, gegen Licht geschützt, in mit Filtrirpapier überbundenen Reagensgläsern mit flachem Boden, die sie zu etwa  $\frac{1}{5}$  füllte. Unter diesen Umständen findet die Verdunstung, namentlich auch weil das Benzol ein ungemein grosses Gewicht Säure gelöst enthält, höchst langsam statt. Die Krystalle wuchsen allseitig sehr gleichmässig, im Gegensatz zu den früher durch Umkrystallisiren aus heissem oder durch Verdunsten aus kaltem Ligroïn (diese Berichte 24, 1104) erhaltenen. Jeden zweiten Tag wurden Krystalle abgerntet, um ein Zusammenwachsen zu verhüten. Alle Krystalle zeigten scharf den Schmelzpunkt der Alloximmsäure,  $68^{\circ}$  (siehe die Messungen ad I.).

Die Krystallisationsart für die Messungen ad II und III unterschied sich nur durch die Wahl des Lösungsmittels. Es wurde eine für gewöhnliche Temperatur gesättigte Lösung von Alloximmsäure in absol. Aether angewandt, dem zur Erhöhung des Lösungsvermögens und zur Erschwerung der Verdunstung ca. 5 pCt. Eisessig zugesetzt waren. Verfahren sonst wie oben. Schmelzpunkt der Krystalle  $68^{\circ}$ . 2 verschiedene Ernten.

Hr. Dr. Fock, welchem ich auch an dieser Stelle für seine fortgesetzten Bemühungen meinen Dank aussprechen möchte, theilt mir gütigst Folgendes mit:

#### Alloximmsäure.

##### I. Krystallsystem: monosymmetrisch

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

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

Beobachtete Formen:  $a = \{100\} \infty P \infty$ ,  $m = \{110\} \infty P$ ,  $c = \{001\} 0 P$ ,  $q = \{011\} P \infty$ ,  $s = \{101\} - P \infty$ ,  $p = \{111\} - P$ ,  $r = \{\bar{1}01\} + P \infty$ ,  $t = \{401\} + 4 P \infty$ .

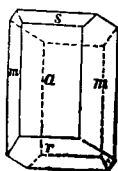


Fig. 1.

Die Gestalt der Alloximmsäure scheint sich je nach der Herkunft und den näheren Krystallisationsverhältnissen leicht zu ändern. Die zuerst<sup>1)</sup> erhaltenen Krystalle waren tafelförmig nach dem Orthopinakoïd und zeigten einzig die in der Fig. 1 wiedergegebenen Formen. Andere Präparate hatten dann einen gänzlich veränderten Habitus. Die Individuen waren prismatisch nach der Symmetrieaxe und überdies regelmässig nur an einem Ende ausgebildet,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2511.

so dass hiernach die Annahme von Hemimorphie nahe gelegt wurde (Fig. 2). Das Hemidoma  $t\{\bar{4}01\}$ , welches an diesen Krystallen neu

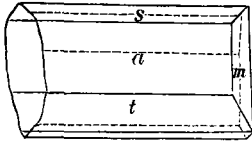


Fig. 2.

aufgefunden wurde und meist die Grösse des Orthopinakoïds erreichte, erschien ferner stets mit einer mehr oder minder starken Krümmung behaftet. Eine noch stärkere Krümmung, derart, dass eine sichere Bestimmung des Zeichens nicht mehr zu erreichen war, aber zeigten zwei Hemipyra-

miden bzw. ein Klinodoma und eine Hemipyramide (wahrscheinlich  $\{011\}$  und  $\{111\}$ ).

Noch spätere Krystallisationen hatten dann wieder den Habitus der Fig. 1; ausser den angegebenen Formen wurde aber jetzt das

Klinodoma  $q\{011\}$  aufgefunden und zwar zum Theil von vorherrschender Ausdehnung.

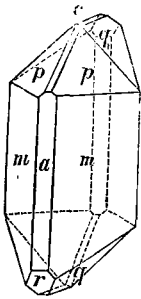


Fig. 3.

Das letzte und vollkommenste Präparat<sup>1)</sup> zeigte

schliesslich ein ganz neues Aussehen. Die Krystalle waren kurz prismatisch nach der Verticalaxe, 6–8 mm gross, sowie gleichmässig und allseitig ausgebildet (Fig. 3). An den besseren Individuen konnten, mit Ausnahme des Hemidomas  $t\{\bar{4}01\}$ , die sämtlichen angegebenen Formen aufgefunden werden, wenn auch die Basis  $c$ , sowie die Hemidomen  $r$  und  $s$  meist nur ganz untergeordnet erschienen. Die Flächen der Hemipyramide  $p\{111\}$  erwiesen sich nur an einigen wenigen Krystallen

als vollständig eben, bei der Mehrzahl dagegen mehr oder minder gekrümmt, und die gleiche Neigung zu Krümmungen machte sich auch bei den Flächen des Klinodomas stark bemerkbar.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(\bar{1}10)$	64° 6'	—
$a:r = (\bar{1}00):(\bar{1}01)$	58° 9'	—
$a:s = (100):(101)$	56° 14'	—
$m:r = (\bar{1}10):(\bar{1}01)$	73° 50'	73° 44'
$m:s = (110):(101)$	72° 38'	72° 51'
$m:c = (110):(001)$	ca. 89½°	89° 17'
$a:c = (100):(001)$	> 88½°	88° 38½'
$q:q = (011):(0\bar{1}1)$	91° 48'	91° 41'
$q:a = (011):(100)$	89° 7'	89° 3'
$q:m = (011):(110)$	52° 0'	51° 55'

<sup>1)</sup> Siehe oben.

	Beobachtet	Berechnet
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	53° 19'	53° 11'
$q : r = (011) : (\bar{1}01)$	54° 18'	54° 21'
$q : s = (011) : (101)$	53° 50'	53° 58½'
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	81° 10'	81° 8½'
$p : a = (111) : (100)$	65° 13'	65° 11½'
$p : r = (111) : (\bar{1}01)$	—	71° 43½'
$p : m = (111) : (110)$	39° 4'	39° 10'
$p : m = (111) : (\bar{1}10)$	71° 0'	70° 55'
$a : t = (\bar{1}00) : (\bar{4}01)$	23° 15'	23° 7'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Durch die Prismenflächen (110) und ( $\bar{1}10$ ) tritt je eine optische Axe geneigt aus.

II. Die zuletzt erhaltenen vollkommensten Krystalle der Allozimmtsäure hatten im Grossen und Ganzen das Aussehen der früher unvollständig beschriebenen Isozimmtsäure. Diese<sup>1)</sup> wurde geschildert als aus prismatischen Gebilden bestehend, deren Endflächen sich als ein Klinodoma und eine vordere Hemipyramide charakterisiren, aber so stark gekrümmt sind, dass eine Messung unmöglich wird. Von den Flächen der Prismenzone konnten dagegen die Prismen {110} und {120}, sowie das Pinakoïd {010} bestimmt werden. Jene Formen schliessen nun aber andere Winkel ein, als wir sie in der Prismenzone der Allozimmtsäure finden, so dass also eine Uebereinstimmung zunächst nicht in die Augen springt.

Giebt man indessen dem Prisma (110) das Zeichen n(310) und dem Prisma (120) das Zeichen l(530), so lässt sich die Identification mit der Allozimmtsäure durchführen, wie die nachstehende Tabelle zeigt, in der die berechneten Werthe aus den Beständen der Allozimmtsäure hergestellt sind.

	Beobachtet	Berechnet
$a : n = (100) : (310) = 27° 35'$		28° 2'
$a : l = (100) : (530) = 46° 13'$		46° 10'

Direct erweisen lässt sich diese Identität nicht, da ja die Bestimmung der Krystallform der angeblichen Isozimmtsäure eine unvollständige geblieben ist; aber sie erscheint möglich und selbst wahrscheinlich; zumal wenn man die grosse Formveränderlichkeit der Allozimmtsäure, sowie die Krümmung der Flächen und den ganzen Habitus mit in Betracht zieht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 146.

Für eine solche Identität spricht ferner noch der Umstand, dass bei der angeblichen Isozimmtsäure schon früher beobachtet wurde, dass durch eine der Prismenflächen eine optische Achse austritt und somit auch hinsichtlich der optischen Orientirung Uebereinstimmung herrscht.

Schliesslich darf in dieser Hinsicht wohl noch darauf hingewiesen werden, dass sich die angebliche Isozimmtsäure ebenso wie die Allozimmtsäure durch jeglichen Mangel an Spaltbarkeit auszeichnet; während die von Haushofer untersuchte Erlenmeyer'sche Isozimmtsäure sich durch eine vollkommene Spaltbarkeit charakterisirte.

III. Die Krystalle sind ebenso wie die zuletzt beschriebenen von allseitiger guter Ausbildung und besitzen auch im Allgemeinen den gleichen Habitus. Ein Unterschied macht sich nur darin bemerkbar, dass von den Endflächen das Doma  $q \{011\}$  stets vorherrscht, während die Hemipyramide mehr zurücktritt. Ausserdem wurde als eine neue Form das abgeleitete Prisma  $n$  mit dem Zeichen  $\{210\} \infty P 2$  beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$a : n =$	$(100) : (210) = 38^{\circ} 50'$	$38^{\circ} 37'$

Die abgeleiteten Prismen  $\{310\}$  und  $\{530\}$ , deren Auffindung für die Identificirung der früher als Isozimmtsäure beschriebenen Substanz mit der Allozimmtsäure natürlich noch wichtiger sein würde, konnten dagegen nicht beobachtet werden.

Meinem Assistenten Hrn. H. Finkenbeiner sage ich für seine bewährte Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

### 385. C. Liebermann: Zur Abhandlung von Einhorn und Willstätter über die technische Darstellung von Cocaïn aus seinen Nebenalkaloïden.

(Eingegangen am 12. Juli).

Vor sechs Jahren haben Giesel und ich <sup>1)</sup> ein Verfahren angegeben, durch welches man aus den bis dahin als sehr lästig betrachteten Nebenalkaloïden des Cocaïns, welche wir <sup>2)</sup> als acylirte Ecgoninmethylester erkannt hatten, in leichtester Weise, nämlich durch Kochen mit wässrigen Mineralsäuren, Ecgonin und zwar rein und quantitativ erhält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3196.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2343.