

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_4$.

Procente: C 63.16, H 3.16.

Gef. » » 63.61, » 3.44.

Die beschriebene Umsetzung liefert den einfachsten Beweis für die Stellung der Sauerstoffatome im Naphtazarin. Ich berichte vorläufig über diese Versuche, da Hr. Prof. Liebermann das Resultat derselben diese Berichte 28, 1456 schon erwähnt hat. Derselbe hat meine Arbeit durch freundliche Ueberlassung einer Probe reinen Naphtazarins wesentlich gefördert. Die fraglichen Versuche waren indess schon vor unserer diesbezüglichen Rücksprache eingeleitet und es war mir schon vor derselben durch Färbeproben bekannt, dass das δ -Tetranitronaphtalin zum Unterschied von dem γ -Product bei Behandlung nach dem üblichen Naphtazarinprozess einen diesem mindestens sehr nahe verwandten Farbstoff liefere.

446. C. Liebermann und H. Finkenbeiner: Ueber ein Isomeres des Zimmtsäuredichlorids.

(Eingegangen am 17. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn.
C. Liebermann.)

Das gewöhnliche Zimmtsäuredichlorid stellt man am besten nach Erlenmeyer¹⁾ durch Einleiten von Chlor in unter Schwefelkohlenstoff befindliche Zimmtsäure dar. 60 g fein gepulverte Zimmtsäure wurden in 480 g frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff suspendirt und ohne besondere Kühlung und unter Mitwirkung directen Sonnenlichts Chlor — aus einer Chlorbombe — ziemlich schnell eingeleitet. Sobald sich die Lösung von Chlor stark grüngelb gefärbt hat, wird sie behufs schnellerer Absorption des Chlors bei möglichstem Lichtzutritt anhaltend kräftig geschüttelt. Nach Entfärbung der Lösung, die meist etwa 2—3 Stunden erfordert, wird von Neuem Chlor eingeleitet und wie oben weiter verfahren, bis etwas mehr als die theoretische Menge Chlor zugegeben ist und eine kleine Menge Chlor auch beim Schütteln unabsorbirt bleibt. Meist tritt in den letzten Stadien des Chloreinleitens ein Moment ein, wo alle Zimmtsäure in Lösung geht, während gleich darauf Zimmtsäuredichlorid, welches in Schwefelkohlenstoff gleichfalls sehr schwer löslich ist, anfangs in geringer Menge, dann ziemlich vollständig sich ausscheidet. Je nach den Lichtverhältnissen erfordert der Versuch mit obigen Mengen 2—3 Tage. Man lässt dann zum Schluss mit einem geringen Chlorüberschuss noch 2—3 Stunden stehen. Diese Versuchsanordnung bewirkt, dass stets

¹⁾ Diese Berichte 14, 1867.

Zimmtsäure dem Chlor gegenüber im Ueberschuss bleibt. Fast alles Zimmtsäuredichlorid ist dann ausgeschieden. Die Gesamtausbeute ist nahezu quantitativ. Aus obiger Menge Zimmtsäure wurden 87 g Zimmtsäuredichlorid erhalten (ber. 88.8 g). Das Zimmtsäuredichlorid ist sogleich so gut wie rein; man krystallisirt es ohne Verlust einmal aus Alkohol unter Wasserzusatz um.

Es ist in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol schwer, in Chloroform mässig löslich. Bei Zusatz von viel Ligroïn fällt es aus letzterem zum grössten Theile aus, bei geringerem Ligroïnzusatz scheidet es sich allmählich in wasserklaren, messbaren Krystallen aus. Die reine Substanz schmilzt bei 167—168°, einige Grade höher als Erlenmeyer angiebt.

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_2Cl_2$.

Procente: Cl 32.36.

Gef. » » 31.83.

Dasselbe Resultat erhält man bei der Chlorirung in Tetrachlorkohlenstoff an Stelle von Schwefelkohlenstoff. Auch bei Anwendung von mehr, z. B. dem 12fachen der Zimmtsäure an Tetrachlorkohlenstoff verläuft der Versuch noch ebenso.

Ein ganz anderes Product erhält man aber, wenn man das Einleiten und die Einwirkung des Chlors wie nachstehend abändert.

Auch hierbei kann man sowohl Schwefelkohlenstoff wie Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel der Zimmtsäure anwenden, doch ist in diesem Falle Tetrachlorkohlenstoff dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen, weil letzterer unter den Bedingungen des Versuchs leicht etwas Chlorschwefel bildet, der sich hier dem Endproduct unliebsam beimischt. Der verwendete Tetrachlorkohlenstoff muss vorher rectificirt sein, und darf beim Verdunsten über flüssigem Paraffin keinen Rückstand hinterlassen. Die Mengenverhältnisse zwischen Zimmtsäure und Tetrachlorkohlenstoff können wie oben genommen werden, besser wendet man aber etwas mehr Tetrachlorkohlenstoff z. B. auf 60 g Zimmtsäure 750 g Tetrachlorkohlenstoff an. Das Einleiten des Chlors wurde nun hier so bewerkstelligt, dass unter sorgfältiger Eiskühlung und desgleichen Lichtabschluss gleich die gesammte Chlormenge, etwas mehr als 1 Mol. (für 60 g Zimmtsäure 31 g) Chlor eingeleitet, und das Ganze ohne zu schütteln im Eisschrank in völliger Ruhe lange Zeit sich selbst überlassen wurde. Hierbei bleibt im Gegensatz zum ersteren Verfahren das Chlor bis zuletzt der Zimmtsäure gegenüber im Ueberschuss. Nach 8—14 Tagen war Alles in Lösung gegangen. Von da ab blieb die Lösung unverändert klar. Der kleine, dem obigen Verhältniss entsprechende Ueberschuss an Chlor war noch vorhanden. Die Lösung wird nun auf mehrere Vacuum-exsiccatoren, welche mit Paraffin¹⁾ und Natronkalk beschickt sind,

¹⁾ Eine zum Brei erstarrte Lösung von Paraffin in Paraffinöl.

vertheilt, im Dunklen und in der Kälte zum Verdunsten gebracht, wobei das Chlor sehr schnell und der Tetrachlorkohlenstoff, bei öfterer Erneuerung des Paraffins und Vacuums, in 3—4 Tagen verschwunden war.

Es hinterbleibt eine dicke ölige Flüssigkeit, die nicht in kaltem Wasser, dagegen in kaltem, verdünntem Ammoniak ohne Rückstand löslich, also eine Säure ist. Bei der Analyse, welche bei der sehr grossen Hygroskopicität der Substanz besondere Vorsicht erheischte — die Substanz wurde in dem reinen Verbrennungsschiffchen 3—4 Tage bei 40° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet — gab sie zwar noch nicht scharf, aber doch annähernd die Zahlen für Zimmtsäuredichlorid.

Analyse: Ber. für $C_9H_5Cl_2O_2$.

Procente: C 49.32, H 3.65, Cl 32.42.

Gef. » » 47.31, » 3.85, » 30.66.

Dabei unterschied sie sich aber von dem gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorid (Schmp. 168°) ausser im Aggregatzustand noch in allen Lösungsverhältnissen.

So ist sie in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff spielend löslich gegenüber der sehr mässigen Löslichkeit des Zimmtsäuredichlorids in allen diesen Mitteln.

Da diese Substanz offenbar noch nicht ganz rein war, versuchten wir sie durch ein krystallisirtes Salz hindurch zu führen. Dies gelang uns mittels eines Cinchonidinansatzes (10 g neue Säure, 13 g Cinchonidin, 320 g Benzol). Das nächsten Tags angeschossene krystallisirte Salz ergab zerlegt 2.4 g Säure, die nach Verjagen des Aethers wieder flüssig zurückblieb. Bei der Analyse ergab sie jetzt

Analyse: Ber. für $C_9H_5Cl_2O_2$.

Procente: C 49.32, H 3.65.

Gef. » » 48.72, » 4.20.

Diese Säure begann nun langsam zu krystallisiren, und die so erhaltenen Krystalle wurden dann in die obige, noch nicht durch Cinchonidin gereinigte ölige Säure eingesät. Aus dieser krystallisirten dann allmählich im Laufe von 1—2 Wochen etwa 40 g wasserklare Krystalle aus. Der Rest gab noch geringe Nachkrystallisationen, blieb aber dann weiter ölig. Die Ausbeute an krystallisirter Säure erreichte so bei den ersten Versuchen 50 pCt. der theoretischen Menge. Bei späteren Darstellungen der neuen Säure, welche im Uebrigen genau wie im angeführten Beispiel verliefen, gelang es dann, die ölige Säure auch ohne Einstreuen von Krystallen direct dadurch fest zu bekommen, dass man den Paraffinexsiccator, in dem sich die Substanz befand, mehrere Tage lang auf 10—12 mm Druck evacuirte. Man begnügt sich dabei nicht mit dem ersten Eintritt des Erstarrens, sondern setzt das Auspumpen noch mehrere Tage fort, bis die ganze Masse soweit erhärtet ist, dass sie sich eben noch auf Thon streichen lässt, in den

sich dann die noch flüssigen Theile in einigen Tagen einsaugen. Man bekommt so bis 85 pCt. vom Theoretischen an krystallisirter Säure, kleine Mengen auch noch bei Aufarbeitung der in den Thon eingesaugten Mutterlaugen. Ungemein fest gehaltene, geringe Mengen des Lösungsmittels sind demnach die Ursache des langen Flüssigbleibens dieser Substanz.

Die so erhaltene Säure schmilzt noch sehr unscharf. Durch Lösen in sehr wenig Benzol unter Zusatz von viel Petroläther lässt sich die Säure reinigen. Dabei bleibt zuerst noch eine kleine Menge beigemischtes, gewöhnliches Zimmtsäuredichlorid ungelöst. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt die neue Säure, aber immer nur zum geringeren Teile z. B. einem Drittel bis zur Hälfte und erst nach 1—3 Tagen wieder heraus. Der Rest bietet wieder grosse Schwierigkeiten für die Ueberwältigung des flüssigen Zustandes. Bei jedem erneuten Umkrystallisiren des krystallisirten Antheils vermindert sich diese Schwierigkeit; nach dem 3ten bis 4ten Male kommt die Säure ziemlich vollständig und schnell wieder heraus. Sie schmilzt dann noch etwas langsam, aber nicht besonders unscharf zwischen 80 und 86°. Zum Schluss ist es zweckmässig, sie in möglichst wenig Chloroform zu lösen und nach Zusatz des etwa 4fachen Volums Ligroin der langsamen Krystallisation aus hohen Reagensgläsern zu überlassen. Dabei krystallisirt bisweilen noch etwas vorhandenes gewöhnliches Zimmtsäuredichlorid zuerst aus; mitunter kehrt sich übrigens bei geringen Abweichungen der Lösungsverhältnisse diese Löslichkeit um, und gehen die kleinen Mengen gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorids in die Mutterlaugen. Unter diesen Bedingungen erhielten wir zuletzt die neue Substanz in prachtvollen, wasserklaren, aufs Vollkommenste ausgebildeten Krystallen, die demnach als absolut rein anzusehen sind. Sie schmolzen bei 84—86°.

Analysen dieser Substanz wurden in den verschiedenen vorstehend beschriebenen Reinigungsstadien immer mit demselben Resultat ausgeführt. Zu beachten ist dabei, dass die Substanz stark hygroskopisch ist, die letzten Spuren Lösungsmittel sehr schwer verliert, und zugleich sehr schwer verbrennlich ist. Sie muss vor der Analyse im Porzellanschiffchen abgewogen, im evacuirten Exsiccator 10—12 Stunden bei 40° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, schnell definitiv gewogen, und dann mit Bleichromat verbrannt werden:

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_2Cl_2$

Procenle: C 49.32.

H 3.65.

Gef. » » 48.98, 49.29, 49.49, 48.77, » 3.86, 4.44, 4.46.

Ber. » Cl 32.36.

Gef. » » 32.28, 31.84, 32.63.

Die Verbindung ist also mit dem Zimmtsäuredichlorid gleich zusammengesetzt und isomer. Man könnte daher präsumiren, dass sie

Allozimmtsäuredichlorid wäre, das hier allerdings in höchst auffälliger Weise aus Zimmtsäure entstehen würde. Eine Bestätigung dieser Auffassung könnte noch in der grossen Aehnlichkeit der Eigenschaften der neuen Verbindung mit dem von dem Einen von uns¹⁾ beschriebenen Allozimmtsäuredichlorid gefunden werden. Doch waren wir bei der misslichen Darstellung des Allozimmtsäuredichlorids bisher nicht im Stande, den Beweis für die Identität beider Verbindungen mit der erforderlichen Sicherheit zu führen; ja es muss bei den sonderbaren Complicationen, denen wir hier bei dem Chloriren der Zimmtsäure begegnen, zunächst zweifelhaft bleiben, ob die Verbindung, die sich bei der Addition von Chlor an Allozimmtsäure neben Zimmtsäuredichlorid als Hauptproduct bildet als das wahre Dichlorid der Allozimmtsäure zu betrachten ist. Wir wollen daher unsere neue Verbindung aus Zimmtsäure und Chlor ohne Präjudiz als »isomeres Zimmtsäuredichlorid« bezeichnen. Der Unterschied des gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorids vom »isomeren Zimmtsäuredichlorid« ist, namentlich in den physikalischen Eigenschaften, sehr beträchtlich. Im Schmelzpunkt beträgt die Differenz ca 80°. In allen nicht wässrigen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit der neuen Verbindung sehr gross; in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff z. B. so gross, dass sie daraus nur schwer wieder herauskommt. Auch in heissem Ligroin ist sie ziemlich löslich. Aus gesättigter Benzollösung krystallisirt sie erst nach mehreren Tagen in dicken Drusen, wogegen das gewöhnliche Zimmtsäuredichlorid in allen diesen Mitteln schwer löslich ist und sehr vollständig auskrystallisirt. Die vergleichsweise Löslichkeitsbestimmung ergab:

100 Th. Benzol lösen bei 21° 2.3 Th. Zimmtsäuredichlorid
 100 » » » » 21° 43.1 Th. isomeres Zimmtsäuredichlorid.

Einige Unterschiede liegen auch in den Salzen beider Säuren mit organischen Basen, namentlich mit Cinchonidin und Anilin.

Zimmtsäuredichlorid wird endlich aus seinen Salzen stets sofort krystallisirt und richtig bei 168° schmelzend erhalten; die neue Verbindung gewinnt man dabei zuerst immer als Oel, das freiwillig erst nach einiger Zeit, schnell durch Krystallimpfung erstarrt.

Auch ist der Methylester des »isomeren« Zimmtsäuredichlorids ein Oel, das mit Krystallen des gewöhnlichen Zimmtsäuremethylesterdichlorids²⁾, die bei 100 — 101° schmelzen, nicht erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_9H_7O_2Cl_2 \cdot CH_3$.

Procente: Cl 30.47.

Gef. » » 29.89.

Mit dem gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorid theilt das »isomere« fast alle charakteristischen chemischen Eigenschaften, so die Löslich-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2040.

²⁾ Diese Berichte 27, 890.

keit in sehr verdünntem, kalten Ammoniak oder Soda und die Abscheidung von Chlorstyrol beim Erwärmen oder beim Zusammenbringen dieser Lösungen mit einem grossen Ueberschuss an Ammoniak bezw. Soda. Der Siedepunkt des Chlorstyrols lag bei 199—202° (corr.).

Uebrigens zerfällt die isomere Säure viel leichter unter Bildung von Chlorstyrol; daher wird Kaliumpermanganat von der Sodalösung der isomeren Säure schneller entfärbt als dies beim gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorid der Fall ist, wo diese Entfärbung erst nach etwa 10 Minuten eintritt. Beim Oxydiren in der Wärme verbrauchte das »isomere« Zimmtsäuredichlorid die theoretische Menge Kaliumpermanganat und gab etwa 90 pCt. der Theorie an chlorfreier Benzoëssäure. Dieser Versuch ist wichtig als Nachweis, dass in der isomeren Verbindung das Chlor nicht etwa in den Benzolkern eingetreten ist, sondern seiner ganzen Menge nach in der Seitenkette steht.

Dass hier auch nicht etwa eine Dichlorzimmtsäure vorliegt, er giebt sich zum Theil schon aus den Analysenzahlen, sowie aus der Menge des bei der Darstellung verbrauchten Chlors und der nur sehr geringen dabei stattfindenden Salzsäureentwicklung. Auch haben wir zum Vergleich die $\alpha\beta$ -Dichlorzimmtsäure von Nissen¹⁾ aus Phenylpropionsäure und Chlor dargestellt und uns überzeugt, dass diese wirklich die von Letzterem angegebenen Eigenschaften, speciell den Schmelzpunkt 120—121° besitzt, leicht rein zu erhalten und von unserer Substanz ganz verschieden ist.

Ein Uebergang der beiden Zimmtsäuredichloride in einander wurde nicht beobachtet. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verändert sich das »isomere« Zimmtsäuredichlorid nicht; bei 100° tritt schwache Zersetzung und dementsprechende allmähliche Verflüchtigung ein. Die Benzollösung des »isomeren« Zimmtsäuredichlorids geht am Licht weder für sich noch unter Mithilfe von Jod in Zimmtsäuredichlorid über.

Die Behandlung von Zimmtsäure mit Brom nach dem für die Darstellung des »isomeren« Zimmtsäuredichlorids modificirten Verfahren führte lediglich und quantitativ zu gewöhnlichem Zimmtsäuredibromid.

Das merkwürdige Verhalten der Zimmtsäure gegen Chlor erinnert lebhaft an ähnliche Beobachtungen, welche J. Wislicenus²⁾ bei der Bromaddition an Angelika- und Tiglinsäure gemacht hat.

Wegen der oben hervorgehobenen Aehnlichkeit des isomeren Zimmtsäuredichlorids mit dem aus Allozimmtsäure neben gewöhnlichem Zimmtsäuredichlorid entstehenden »Allozimmtsäuredichlorid«³⁾, das

¹⁾ Diese Berichte 25, 2664.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 1.

³⁾ Diese Berichte 27, 2040.

als Oel mit geringen Anzeichen von Krystallisation erhalten worden war, wurde die letztere Verbindung aus Allozimmtsäure von Neuem dargestellt. Der grösste Theil der Allozimmtsäure geht dabei, wie früher (l. c.) erwähnt, in gewöhnliches Zimmtsäuredichlorid über, und die Ausbeuten an Allozimmtsäuredichlorid sind daher sehr schlecht, und erfordern einen erheblichen Aufwand an Allozimmtsäure. Das durch Absaugen vom krystallisirten gewöhnl. Zimmtsäuredichlorid gewonnene ölige Allozimmtsäuredichlorid wurde durch Krystalle des »isomeren Zimmtsäuredichlorids« nicht fest. Uebrigens reichten die zur Verfügung stehenden Mengen nicht für das hier nöthige, umständliche Reinigungsverfahren. Der Versuch blieb also zweifelhaft.

Wenn übrigens das isomere Zimmtsäuredichlorid sich später mit Allozimmtsäuredichlorid als identisch erweisen sollte, so läge hier der erste Fall des Ueberganges von Zimmtsäure in ein Allozimmtsäurederivat vor, während bisher immer nur die umgekehrten Uebergänge von der Allo- zur Zimmtsäureform beobachtet worden sind.

Um zu einer sichereren Deutung dieser Verbindung zu gelangen, versuchten wir, den Chloradditionsproducten das Chlor ohne Ersatz zu entziehen und so jedesmal zu der zu Grunde liegenden Säure zurückzukehren. In den Kreis dieser Versuche wurden auch zugleich die Bromide gezogen. Zimmtsäuredichlorid, »isomeres« Zimmtsäuredichlorid, Zimmtsäuredibromid und Allozimmtsäuredibromid verlieren sehr leicht ihre beiden Halogenatome, wenn man sie mit ihrem doppelten Gewicht Zinkstaub und ebenfalls doppelten Gewicht absoluten Alkohols zusammenbringt, wobei meist nach wenigen Minuten eine stürmische Reaction unter Aufwallen des Alkohols eintritt. Besser nimmt man statt des Zinkstaubs feine Zinkfeile, erwärmt aber dafür einige Stunden am Rückflusskühler. Bei allen 4 Säuren wurde eine recht gute Ausbeute an Zimmtsäure erhalten; auch das »isomere« Zimmtsäuredichlorid gab etwa 90 pCt. von der theoretischen Menge an Zimmtsäure. Auffallenderweise gab hierbei aber auch Allozimmtsäuredibromid nicht Allozimmtsäure, sondern Zimmtsäure. Dieses Resultat ist indessen bei näherer Betrachtung wohl verständlich. Der Fall liegt hier nämlich keineswegs so günstig wie bei der gleichen Rückführung der substituirten Zimmtsäuren auf ihre Grundlagen¹⁾. In den vorstehenden Fällen entsteht nämlich, wenn das Zink den Carboxylwasserstoff frei macht und dieser sich an die Selle eines Bromatoms setzt (welch' letzteres als Bromzink austritt), eine gesättigte Bromhydrozimmtsäure, in welcher — gemäss der Wislicenus'schen Anschauung — nun bei freier Drehbarkeit und Bromwasserstoffabspaltung die Bildung der Zimmtsäure auch aus dem Alloderivat leicht verständlich ist.

¹⁾ Diese Berichte 25, 951.

Aus diesem Grunde wurden die Versuche statt mit den freien Säuren, mit den entsprechenden Estern in der Hoffnung wiederholt, dass hier der Verlauf der Reaction weniger complicirt sein möchte. Zur Anwendung kamen allgemein die Methylester, weil der bei einzelnen dieser Reactionen zu erwartende Zimmtsäuremethylester in seinem Erstarrungsvermögen und Schmp. 33° ein gutes Erkennungsmittel abgiebt. Ausser dem Zimmtsäureesterdibromid, Allozimmtsäureesterdibromid, Zimmtsäureesterdichlorid, »isomeren« Zimmtsäureesterdichlorid war es erwünscht, auch das bisher unbekannte Allozimmtsäureesterdichlorid in den Kreis der Versuche einzureihen. Zu dem Zweck wurde die Darstellung des Allozimmtsäureesterdichlorids versucht.

Allozimmtsäuremethylester (11 g) (gewonnen aus allozimmtsäurem Silber und Jodmethyl) wurde in Tetrachlorkohlenstoff (150 g) gelöst mit trockenem Chlor (8 g) etwa eine Woche stehen gelassen. Dabei schieden sich schon zum Theil freiwillig, noch mehr beim Verdunsten der Lösung über Paraffin massenhaft Krystalle des gewöhnlichen Zimmtsäuredichloridmethylesters aus, sodass das ölig gebliebene Esterdichlorid, welches eventuell als Allozimmtsäuremethylesterdichlorid zu betrachten sein würde, nur noch wenige Gramme betrug.

Für die Entziehung des Halogens aus diesen Verbindungen wurden allgemein folgende Verhältnisse angewendet: Je 1 Theil Ester wurde mit 9 Theilen (99.9 procentigem) Alkohol und 4 Theilen Zinkfeile 3—4 Stunden im Sieden erhalten.

Dann wurde vom Zink abgossen, die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade auf etwa ihr halbes Volumen gebracht und nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser der Alkohol vorsichtig vollständig verjagt. Nach Zusatz einer Spur Salzsäure wurde ausgeäthert und die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung, welche jetzt den gebildeten Ester enthielt, verdunstet ¹⁾.

Zur Anwendung kamen die Methylester von:

Zimmtsäuredibromid,
Zimmtsäuredichlorid,
isomeres Zimmtsäuredichlorid,
Allozimmtsäuredichlorid,
sogenanntem Allozimmtsäuredibromid (?)

In allen Fällen wurde halogenfreier und reiner Zimmtsäuremethylester in meist sehr guter Ausbeute und daraus Zimmtsäure erhalten. Nur in dem Falle der beiden Verbindungen aus Allozimmtsäure fanden

¹⁾ Vorversuche, bei welchen Allozimmtsäureester obigen Bedingungen unterworfen wurde, ja bei denen selbst so viel Zinkchlorid resp. Bromid, wie sich in obiger Reaction bilden kann, zugefügt wurde, zeigten, dass derselbe dabei unverändert bleibt.

sich neben der Zimmtsäure kleine Mengen (etwa 10 pCt.) einer öligen Säure, welche möglicherweise Allozimmtsäure sein konnte, aber bei den relativ kleinen Mengen nicht in reiner Form gewinnbar war. Auch mit dieser Reaction liess sich also eine Aufklärung der Sachlage nicht erreichen.

Bei den complicirten Isomerieverhältnissen, die uns in der Zimmtsäuregruppe begegnen, schien es uns erwünscht, diese Verbindungen so viel wie möglich auch krystallographisch untersucht zu sehen. Die von uns zu diesem Zwecke gezüchteten Krystalle hatte Herr Privatdocent Dr. A. Fock die Güte zu messen, dem wir hierfür auch an dieser Stelle unseren besten Dank ausdrücken möchten.

Aus den unten folgenden Bestimmungen ergibt sich, dass Zimmtsäuredibromid, dessen Messung mit der früher von Bodewig ausgeführten übereinstimmt, mit gewöhnlichem Zimmtsäuredichlorid isomorph ist, desgleichen ihre Methylester. Das »isomere« Zimmtsäuredichlorid besitzt eine vom Zimmtsäuredichlorid verschiedene Krystallform.

Zimmtsäuredibromid.

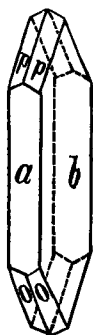
Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5472 : 1 : 0.4894; \beta = 88^{\circ} 34\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, \quad b = \{010\} \infty P \infty, \quad p = \{111\} - P$$

$$\text{und } o = \{\bar{1}11\} + P.$$



Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach einem der beiden Pinakoide und zwar am häufigsten nach dem Klinopinakoid. Nur selten zeigen die beiden Pinakoide gleiche Grösse, so dass ein prismatischer Habitus resultirt. Die Flächen der Pyramiden sind unter einander von gleicher Ausdehnung und geben regelmässig schlechte Bilder, so dass den Messungsergebnissen eine grössere Unsicherheit anhaftet. Zwillinge nach dem Orthopinakoid nicht selten.

	Beobachtet	Berechnet
$a : p = (100) : (111)$	$50^{\circ} 27'$	—
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$52^{\circ} 0'$	—
$b : o = (010) : (\bar{1}11)$	$69^{\circ} 44'$	—
$b : p = (010) : (111)$	$70^{\circ} 20'$	$70^{\circ} 11'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene b. Ebene der optischen Axen = senkrecht zur Symmetrieebene und annähernd normal zur Axe c.

Erste Mittellinie = Axe b.

2 V nahe an 90° .

Durch das Orthopinakoïd gesehen, erkennt man deutlich die horizontale Dispersion der Axen, und desgleichen durch die Symmetrieebene die gedrehte Dispersion.

Zimmtsäuredichlorid, Schmp. 167—168°.

Krystallsystem: monoklin.

a : b : c = 0.2445 : 1 : 0.3485; $\beta = 77^\circ 59'$.

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty P \infty, \quad c = \{001\} 0 P, \quad p = \{111\} - P, \quad o = \{\bar{1}11\} + P$$

$$\text{und } \omega = \{\bar{2}12\} + P 2.$$

Die farblosen Krystalle sind dick tafelförmig nach dem Pinakoïd $\{010\}$ und bis zu 5 mm lang bezw. breit und 2 mm dick. Von den Randflächen herrscht meist das dritte Pinakoïd $\{001\}$ vor, während die Formen $o = \{\bar{1}11\}$ und $p = \{111\}$ unter einander gleiche Grösse zeigen. Die Fläche $\{\bar{2}12\}$ wurde nur an einem einzigen Individuum in untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$24^\circ 38'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$63^\circ 53'$	—
$p : c = (111) : (001)$	$47^\circ 54'$	—
$p : b = (111) : (010)$	$80^\circ 3'$	$79^\circ 51'$
$\omega : b = (\bar{1}21) : (010)$	$67^\circ 1'$	$66^\circ 25'$
$\omega : c = (\bar{1}21) : (001)$	—	$65^\circ 37'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{010\}$.

»Isomeres« Zimmtsäuredichlorid.

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0.8114 : 1 : 1.3611.

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} 0 P, \quad o = \{111\} P, \quad b = \{010\} \infty \check{P} \infty \quad \text{und} \quad q = \{011\} \check{P} \infty.$$

Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach $c \{001\}$, zeigen aber auch vielfach eine ganz verzerrte Ausbildung. Das Pinakoïd $b = \{010\}$ und die Form $q \{011\}$ treten nur an wenigen Individuen auf, und die Flächen von $b \{010\}$ besitzen nur eine minimale Ausdehnung, während diejenigen von $q \{011\}$ stark gekrümmt

erscheinen. Obschon die Krystalle keine schlechten Bilder geben, machen sich doch Schwankungen in den Winkeln von 1—2° bemerkbar.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	51° 10'	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	67° 16'	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	88° 55'	88° 42'
$c : q = (001) : (011)$	—	52° 18'

Spaltbarkeit vollkommen nach $b = \{010\}$.

Ebene der optischen Axen = $\{100\}$.

Erste Mittellinie = Axe b.

2 E sehr gross, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

Zimmtsäuremethylesterdibromid.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0.91428 : 1 : 1.47985;$$

$$\beta = 83^\circ 1'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} 0P, \quad m = \{110\} \infty P,$$

$$s = \{101\} - P \infty \quad \text{und} \quad p = \{111\} - P.$$

Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach der Basis und von den Randflächen herrschen diejenigen des Prismas vor, während die übrigen nur untergeordnet auftreten oder gänzlich fehlen. Vielfach zeigen die Krystalle aber auch eine ganz verzerrte Ausbildung, indem eine der Pyramidenflächen vorherrscht; an solchen Individuen wurde auch das Hemidoma in grösserer Ausdehnung aufgefunden. Einzelne der besser und allseitig ausgebildeten Krystalle lassen auch wohl hemiëdrischen Habitus erkennen, die vorderen Prismenflächen sind gross und glänzend ausgebildet, während die hinteren ganz zurücktreten, von den Pyramidenflächen gilt dagegen das umgekehrte Verhältniss.

	Beobachtet	Berechnet
$c : p = (001) : (111)$	61° 12'	—
$p : p = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	72° 30'	—
$c : m = (001) : (110)$	84° 50'	—
$m : m = (110) : (110)$	84° 38'	84° 27'
$m : s = (110) : (101)$	50° 3'	49° 58'
$m : p = (110) : (1\bar{1}\bar{1})$	83° 12'	83° 2'

Spaltbarkeit höchst unvollkommen nach der Basis c. Durch die Basis c und das Hemidoma s gesehen sind optische Axen nicht zu erkennen.

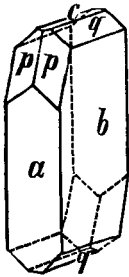
Zimmtsäureäthylesterdibromid.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5541 : 1 : 0.8000; \beta = 88^\circ 54'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, \quad b = \{010\} \infty P \infty, \quad q = \{011\} P \infty, \\ p = \{111\} - P \quad \text{und} \quad c = \{001\} OP.$$



Die farblosen Krystalle sind theils dick tafelförmig nach der Symmetrieebene, theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe, zeigen jedoch nur selten eine allseitige Ausbildung. Das Klinodoma q und die Pyramide p erscheinen meist in gleicher Grösse, während die Basis e nur an einzelnen Individuen und zwar ganz untergeordnet auftritt. Die Krystalle stellen häufig Zwillinge dar, als Zwillingsebene gilt das Orthopinakoïd a . Die grösseren Individuen zeigen Dimensionen bis zu 6 mm, jedoch geben die Flächen schlechte Bilder.

	Beobachtet	Berechnet
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$56^\circ 58'$	—
$q : a = (011) : (100)$	$89^\circ 2'$	—
$p : a = (111) : (100)$	$37^\circ 51'$	—
$a : c = (100) : (001)$	ca. 89°	$88^\circ 54'$
$b : p = (010) : (111)$	$73^\circ 0'$	$72^\circ 59'$
$q : p = (011) : (\bar{1}\bar{1}1)$	—	$75^\circ 39'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene. Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch das Orthopinakoïd a gesehen erscheint eine Axe hart am Rande im Gesichtsfelde des Polarisationsinstrumentes.

Zimmtsäuremethylesterdichlorid

(isomorph mit dem entsprechenden Dibromid).

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0.89585 : 1 : 1.4278; \beta = 81^\circ 23\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} OP, \quad m = \{110\} \infty P, \quad b = \{010\} \infty P \infty, \quad p = \{111\} - P, \\ q = \{101\} P \infty \quad \text{und} \quad s = \{101\} - P \infty.$$

Zur Untersuchung lagen zwei Präparate vor (I und II); I war aus Alloximmsäure, II aus Zimmtsäuredichlorid gewonnen worden.

Die Krystalle des Präparates I sind theils tafelförmig nach $c = \{001\}$, theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe und zeigen Di-

mensionen bis zu 6 mm. Manche Individuen, an denen 3. Pinakoïd $\{110\}$ und Prisma 3. Art $\{110\}$ gleichmässig vorherrschen, gleichen auch wohl Rhomboëdern. Die Formen: $p = \{111\}$, $b = \{010\}$ und $q = \{011\}$ treten allgemein nur untergeordnet auf.

Die Krystalle des Präparates II zeigen zum Theil die gleiche Ausbildung wie I, zum Theil herrscht bei ihnen aber auch die Zone $[p = \{111\}, s = \{101\}]$ vor; die Individuen erreichen indessen nur eine Grösse von ca. 1 mm. Grösse der Winkel und Spaltbarkeit stimmen bei beiden Präparaten völlig überein, so dass an der völligen Identität nicht zu zweifeln ist.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$83^\circ 4'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$83^\circ 34'$	—
$s : c = (101) : (001)$	$51^\circ 50'$	—
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$70^\circ 22'$	$70^\circ 19'$
$p : c = (111) : (001)$	$59^\circ 51'$	$59^\circ 39'$
$p : m = (111) : (110)$	$23^\circ 46'$	$23^\circ 55'$
$p : m = (111) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$81^\circ 5'$	$81^\circ 20\frac{1}{2}'$
$s : m = (101) : (110)$	$49^\circ 36'$	$49^\circ 22'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1})$	$70^\circ 23'$	$70^\circ 38'$
$q : m = (011) : (110)$	$52^\circ 20'$	$52^\circ 43'$
$q : m = (011) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$61^\circ 40'$	$61^\circ 33\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem 3. Pinakoïd $\{001\}$.

Ebene der optischen Axen = $\{010\}$.

Durch $c\{001\}$ gesehen, macht sich eine optische Axe ganz am Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar.