

stante anzusehen und meistens als Variable aufzufassen ist¹⁾. Wie dem auch sei, ein genaueres Studium der von mir gegebenen 11 Versuchsreihen²⁾ zeigt, dass die Acetylzahlen in vielen Fällen zickzackartig auf- und absteigen, was bei einer Anreicherung der Glyceride der hydroxylirten Fettsäuren nicht hätte der Fall sein können.

Selbst wenn ich diese Argumente freigeben wollte, dann bliebe immer noch der von mir durch die »Hehner-Zahl« und »Verseifungszahl« erbrachte Beweis als unwiderleglich für die neuere Theorie der Verseifung sprechend. Denn selbst unter Annahme von Glyceriden der hydroxylirten Fettsäuren und einer Anreicherung derselben in dem unverseift gebliebenen Antheile der Fette, hätten sich nicht Zahlen, wie die von mir gefundenen, ergeben können³⁾.

Diese Zahlen sprechen meiner Ansicht nach in so unzweideutiger Weise für die Theorie der stufenweise stattfindenden Verseifung der Glyceride, dass man der Ansicht Balbiano's nicht zustimmen kann.

London, December 1902.

36. C. Liebermann: Zur Frage nach der Isozimmtsäure⁴⁾.

(Eingegangen am 5. Januar 1903.)

Anlass zu der im Folgenden mitgetheilten neuerlichen Durchsuhung von Säuren aus Coca-Nebenalkaloiden auf Isozimmtsäure gab eine Abhandlung von A. Michael⁵⁾, welcher bei der Resubstitution der bei 159^o schmelzenden Monobromzimmtsäure an Stelle der vor 10 Jahren von Scholtz und mir⁶⁾ auf diesem Wege erhaltenen Allozimmtsäure, ein Gemisch von 3 Theilen Allo- und 1 Theil Iso-Zimmtsäure erhalten haben will. Beide Säuren trennt Michael mittels der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Methylalkohol, von dem nach ihm das Salz der Allosäure 38 Theile, das der Isosäure aber nur 0.3 Theile zur Lösung bedarf. Michael's so dargestellte Isozimmtsäure stimmt in den meisten Punkten mit meiner Isozimmtsäure überein, doch findet Michael den Schmelzpunkt seiner Säure um 20^o niedriger (bei 37^o), als ich ihn für Isozimmtsäure angegeben habe; den höheren Schmelzpunkt meiner Isosäure schreibt Michael ihrer Verunreinigung mit Allosäure

¹⁾ Vergl. Lewkowitsch, Laboratoriumsbuch für die Fett- und Oel-Industrie 1902, 46 ff.

²⁾ Diese Berichte 33, 94 ff. [1900].

³⁾ Laboratoriumsbuch etc. S. 29.

⁴⁾ Theilweise vorgetragen in der Section für Chemie auf der Naturforscherversammlung zu Karlsbad [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 3640 [1901].

⁶⁾ Diese Berichte 25, 950 [1892].

zu. Krystallographische Messungen seiner Isozimmtsäure hat Michael nicht ausführen lassen, obwohl der wichtigste Unterschied meiner Allo- und Iso-Säure gerade in diesen Abmessungen liegt; ja es geht aus Michael's Arbeit nicht einmal hervor, ob er wirklich messbare, reine und wasserklare Krystalle seiner Isozimmtsäure erhalten hat. Immerhin forderte der von Michael neu angegebene Weg der Trennung beider Säuren — da bei ihr das Salz der Isosäure über 100 Mal löslicher als das der Allosäure sein soll — dazu auf, eine erneute Untersuchung des natürlichen Materials zur Wiederauffindung der Isozimmtsäure neben Allozimmtsäure vorzunehmen.

Experimentelles.

(Gemeinschaftlich bearbeitet mit Hrn. Dr. B. Halvorsen.)

Von der Braunschweiger Chininfabrik erhielten wir in gewohnter Liberalität für diesen Zweck ca. 2½ kg ölige Rohsäuren aus Coca-Nebenalkaloiden, welche wir in Portionen zu 300—400 g jetzt nach verschiedenen Methoden vollständig aufgearbeitet haben. Das Material war diesmal vorzüglich reich an Allosäuren, denn 400 g desselben gaben beim Vermischen mit 200 g Anilinöl — dem besten Weg zur sofortigen Trennung der Allo- (und Iso-?) Zimmtsäure von den begleitenden Säuren: Benzoë-, Zimmt-, Truxill-Säuren u. a. — sofort eine Ausscheidung von 180 g allozimmtsäuren Anilins, das nur des Absaugens auf Thon und einmaligen, fast verlustlosen Umkrystallisirens aus wenig Benzol bedurfte, um völlig rein zu sein, und das bei der Zersetzung 135 g Allozimmtsäure lieferte.

Ein anderer Theil der Rohsäuren (300 g) wurde nun in anderer Weise, und zwar so vorgereinigt, dass zuerst etwas vorhandener Alkohol und Aether, sowie Benzoësäure mit reinem Wasserdampf von ca. 1 Atm. Ueberdruck abgetrieben wurden. Die im Destillirkolben rückständigen Säuren wurden dann mit Aether aufgenommen; die ätherische Lösung wurde abgehoben und getrocknet; sie hinterliess, nach Verjagen des Aethers, die Säuren als schwach gelbliches Oel, das allmählich theilweise erstarrte. Durch Absaugen auf Thon wurden die festen Theile abgetrennt, die öligen aus dem Thon mit Aether herausgezogen und von neuem wie oben verfahren, nur dass man das theilweise Erstarren der Oele durch kürzeres oder längeres Verweilen im Eisschrank herbeiführte. Die festen Ausscheidungen, welche anfangs zwischen 80—90° schmolzen, wurden, da sich die Isozimmtsäure nur in den Oelen befinden konnte, beseitigt, und dasselbe Verfahren so lange wiederholt, bis die festen Ausscheidungen den Schmelzpunkt von nur etwa 60° — nicht ganz reine Allosäure — zeigten. Diese letzteren Ausscheidungen und der jetzt den Haupttheil bildende, ölige

Theil wurden nun, gesondert, in folgender Weise auf Isozimmtsäure weiter verarbeitet.

Mit möglichst wenig Wasser und Baryt-Hydrat oder -Carbonat wurden sie in die Baryumsalze verwandelt und deren filtrirte Lösung bei gelinder Wärme und vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Das staubtrockne Pulver der Baryumsalze wurde zur Entfernung etwaiger indifferenten Producte (Ester) mit Aether gewaschen, der nur sehr wenig aufnahm; dann wurde es in absolutem Methylalkohol, meist 1—3 Theilen, gelöst und auch hier noch etwas schwerer Lösliches beseitigt. Die methylalkoholische Lösung wurde zur Trockne gebracht, nochmals in Methylalkohol gelöst und wieder abgedampft. Die Baryumsalze lösten sich sehr leicht in Methylalkohol, namentlich zeigten die der verwendeten öligen Säurefraction fast die von Michael für isozimmtsäures Baryum angegebene Löslichkeit. Beim Freimachen der Säuren aus den Baryumsalzen gaben die der schon als fest verwendeten Säurefraction sehr bald reine Allozimmtsäure. Anders verhielten sich die aus den Baryumsalzen der öligen Säurefractionen stammenden Säuren. Sie blieben längere Zeit ölig, wurden nur theilweise fest, und in successiven Anschüssen konnte man alle möglichen Schmelzpunkte zwischen 30° und 60° — auch den von Michael der Isozimmtsäure beigelegten Schmp. 37° — erhalten. Hier lagen aber noch Gemische vor, aus denen es bisweilen selbst gelang, kleine, ziemlich hoch schmelzende Portionen zu isoliren. Neben den wasserklaren Krystallen konnte man mit der Lupe verworrene Krystallisationen, zuweilen auch schneeige Häufchen erkennen. Hieran änderte sich nur wenig, wenn die Einzelanschüsse nochmals in Baryumsalz u. s. w. umgewandelt wurden, nur dass nun neue Mengen reiner Allozimmtsäure erhalten wurden. Die niedriger schmelzenden Anschüsse verhielten sich wie eine verunreinigte Allozimmtsäure auch darin, dass aus ihnen durch Fällung mit Anilin oder durch Umkrystallisiren der Säure aus niedrig siedendem Ligroïn fast immer der Hauptmenge nach reine Allozimmtsäure dargestellt werden konnte. Auch bei der Analyse gaben sie etwa 1 pCt. Kohlenstoff weniger als der reinen Substanz entspricht.

Es ist also selbst bei diesem ausgiebigen und hervorragenden Material trotz vieler Mühe nicht gelungen, Isozimmtsäure irgend sicher in reiner Form aufzufinden; vielmehr erschien die starke Erniedrigung der Schmelzpunkte wie die leichtere Löslichkeit der Baryumsalze in Methylalkohol mehr durch Verunreinigungen bedingt, die hier allerdings schon in kleiner Menge eine sehr starke Wirkung ausüben.

Im allgemeinen entsprachen die Beobachtungen an den niedriger schmelzenden Säuren den von Michael für seine Isozimmtsäure angegebenen. Wir sind daher sehr geneigt, Michael's Iso-

zimmtsäure für verunreinigte Allozimmtsäure anzusehen. Da sich bei Michael's Resubstitution der Bromzimmtsäure auch kleine Mengen schädlicher Nebensäuren (Zimmtsäure, Phenylpropion-säure) bilden, die ihrer vergleichsweise sehr geringen Menge wegen in die Mutterlaugen übergehen, Michael's Isozimmtsäure aber, nach Abtrennung der von ihm angegebenen 75 pCt. Allozimmtsäure, gleichfalls in der Mutterlauge bleibt, so sind in dieser genug Verunreinigungen enthalten, um, bei nicht sehr reichlichem Ausgangsmaterial, hier vorhandener Allosäure die Eigenschaften von Michael's Isozimmtsäure zu verleihen. Bei ihrer Resubstitution derselben Bromzimmtsäure (l. c.) haben s. Z. Liebermann und Scholz fast dieselben Beobachtungen wie Michael gemacht, aber dieser ihnen schon damals bekannten Schwierigkeiten wegen es ausdrücklich unentschieden gelassen, ob neben der Allosäure auch Isozimmtsäure entstehe. Heute sind wir mehr als je davon überzeugt, dass eine bloße Erniedrigung des Schmelzpunkts oder leichtere Löslichkeit der Säure in Ligroin oder des Baryumsalzes in Methylalkohol nicht genügt, auf das Vorliegen von Isozimmtsäure zu schliessen, solange nicht die absolute Reinheit der Säure, auch von Isomeren, die die Analysenzahlen nicht ändern, gleichzeitig bewiesen wird.

Herrn Michael möchten wir daher bitten, seine Isozimmtsäure krystallographisch messen zu lassen und die Resultate mit den vorliegenden ausführlichen Messungen von Allo- und Iso-Zimmtsäure zu vergleichen, sowie auch an gemessenem Material seine Schmelzpunkts- und Löslichkeits-Bestimmungen zu wiederholen.

In unserer Ansicht über Michael's Isozimmtsäure werden wir noch dadurch bestärkt, dass die Löslichkeit des allozimmtsauren Baryums in Methylalkohol, auf der nach Michael die einzig sichere Trennungsmethode der Iso- von der Allo-Säure beruht, wie das Folgende zeigt, von Michael jedenfalls unrichtig bestimmt ist.

Unser allozimmtsaures Baryum stellten wir aus reinster Allozimmtsäure dar. Aus wenig Wasser krystallisirte es in hübschen, glasglänzenden Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthielten, während Michael 3 Mol. Wasser angiebt¹⁾.

I. 0.2210 g Sbst. verloren bei 100° 0.0100 g H₂O. — II. 0.1990 g Sbst. verloren bei 100° 0.0075 g H₂O. — I. 0.2110 g des bei 100° entwässerten Salzes: 0.1140 g BaSO₄. — II. 0.1915 g des bei 100° entwässerten Salzes: 0.1030 g BaSO₄.

(C₉H₇O₂)₂Ba + H₂O. Ber. H₂O 4.02. Gef. H₂O 4.52, 3.77.

(C₉H₇O₂)₂Ba. Ber. Ba 31.78. Gef. Ba 31.75, 31.65.

¹⁾ Für isozimmtsaures Baryum geben Liebermann (diese Berichte 23, 315 [1890]) wie Michael (diese Berichte 34, 3656 [1901]) 2 Mol. Wasser an.

Für die Löslichkeitsbestimmung wurde das entwässerte I (nicht-entwässerte II) Salz höchst fein verrieben, mit unzureichenden Mengen absoluten Methylalkohols über Nacht stehen gelassen und darauf 2—4 Stunden an der Turbine gerührt¹⁾. Die vom ungelösten Salz abfiltrirte, gewogene Lösung wurde im Platintiegel verdampft und das Baryum als Sulfat gewogen.

I. 1.4300 g Lösung 0.1210 g BaSO₄. — 2.1380 g Lösung 0.1820 g BaSO₄.

1 Th. allozimmtsaures Ba löslich in 5.4 Th. (I), 5.3 Th. (II) Methylalkohol bei 19°.

Allozimmtsaures Baryum, dessen schwerere Löslichkeit in Methylalkohol die Trennung von Isozimmtsäure ermöglichen soll, löst sich also nicht in 38 Th. Methylalkohol, wie Michael angiebt, sondern schon in etwa 5 Th. oder einem Siebentel der angegebenen Menge, was den Vortheil der Methode sehr wesentlich einschränkt.

Vorhandene Beimischungen lassen die Löslichkeit des allozimmtsauren Baryums in demselben Lösungsmittel aber noch viel grösser erscheinen. Als dem reinen allozimmtsauren Baryum 9 pCt. benzoësaures und 9 pCt. zimmtsäures Baryum beigemischt waren, ergaben

1.5225 g Lösung 0.2380 g BaSO₄, entsprechend 0.4402 g scheinbares (C₉H₇O₂)₂Ba.

1 Th. der Baryumsalzmischung löst sich dann also bereits in 2.4 Th. Methylalkohol von 20°, so der Löslichkeit von Michael's isozimmtsaurem Baryum schon beträchtlich näher kommend.

Beim allozimmtsauren Calcium ist Michael ein mehr literarisches Versehen untergelaufen. In seiner Uebersichtstabelle (l. c. S. 3641) führt er allozimmtsaures Calcium als 3 Mol. Wasser enthaltend an, aus dem experimentellen Theil ergibt sich aber, dass er sich hierfür nur auf den Einen von uns und auf Erlenmeyer bezieht. An der citirten Stelle²⁾ giebt aber der Eine von uns nicht 3, sondern 2 Mol. Wasser an, und Erlenmeyer³⁾ hat diesen Befund ohne nähere Zahlenangaben bestätigt.

Um jeden Zweifel zu beseitigen, haben wir von Neuem reines, allozimmtsaures Calcium dargestellt und aus Wasser umkrystallisirt. Die schönen, langen Nadeln verlieren an der Luft leicht Wasser, weshalb sie über Nacht in einem gut schliessenden Glasgefäss aufbewahrt wurden.

0.2360 g Subst. verloren bei 110° unter schwachem Sinteren 0.0210 g H₂O.

0.1720 g entwässertes Salz: 0.0670 g CaSO₄, 0.1194 g entwässertes Salz: 0.0475 g CaSO₄.

¹⁾ Sehr feines Pulvern und langes Röhren mittels Rührwerk sind hier wie im Folgenden stets in Anwendung gekommen und unerlässlich.

²⁾ Diese Berichte 23, 2511 [1980]. ³⁾ Ann. d. Chem. 287, 13 [1895].

$(C_9H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$. Ber. H_2O 9.73. Gef. H_2O 8.90.

$(C_9H_7O_2)Ca_{\frac{2}{3}}$ Ber. Ca 11.97. Gef. Ca 11.58, 11.70.

Allozimmtsäures Calcium enthält also in Uebereinstimmung mit der früheren Angabe des Einen von uns 2 Mol. Krystallwasser.

Für sein isozimmtsäures Calcium hat Michael gleichfalls 2 Mol. Wasser gefunden¹⁾.

1 Th. Salz (für wasserfrei ber.) löste sich in 9.8 Th. Wasser bei 20°. Dies stimmt mit der früheren Angabe (9.5 Th. Wasser) des Einen von uns überein. Der Unterschied in der Löslichkeit vom allo- und Liebermann's iso-zimmtsäuren Calcium (8 Th. Wasser)²⁾ ist also nicht so beträchtlich, wie es anfangs beim blossen Augenmaass schien. Sehr viel kommt dabei auf die feine Vertheilung des Salzes bei der Löslichkeitsbestimmung an.

Wir haben diese neue Durcharbeitung des Gegenstandes nicht schliessen wollen, ohne auch alle übrigen, uns noch erreichbaren Unterschiede von Allo- und der ursprünglichen Iso-Zimmtsäure mit in Betracht zu ziehen. Den grössten Unterschied bietet die Löslichkeit in bei 60—70° siedendem Lignoïn, von dem 1 Th. Isozimmtsäure³⁾ weniger als 6 Th. zur Lösung erfordert. Für die Löslichkeit unserer reinen Allozimmtsäure (1 Th.) finden wir 49.2 und 51.8 Th. desselben Lignoïns. Mit dem Siedepunkt des Lignoïns fällt und wächst das Lösungsvermögen etwas. — Nach Zusatz von 10 pCt. Benzoëssäure gab dasselbe Lignoïn eine scheinbare Löslichkeit von 13 Th. Lignoïn auf 1 Th. Säure. Dabei geht, wie die Rechnung ergab, nicht nur Benzoëssäure mit in Lösung, sondern die verunreinigte Allozimmtsäure selbst löst sich jetzt in sehr viel weniger Lignoïn als die reine.

Das elektrische Leitvermögen für Isozimmtsäure fand Hr. Geh.-Rath W. Ostwald im Jahre 1890⁴⁾ zu $K = 0.0158$; das der Allozimmtsäure 1891⁵⁾ zu $K = 0.0138$, doch wollte er auf letztere Zahl einen Unterschied nicht begründen, solange die Zahl für Isozimmtsäure nicht neu bestimmt sei. Jetzt hat Hr. Ostwald die Güte gehabt, neue Bestimmungen mit Allozimmtsäure unserer obigen Darstellung ausführen zu lassen. Für sämtliche Verdünnungen ($v = 64, 128, 256, 512, 1024$) ergab sich in 3 Versuchsreihen bei 25.1° und 25.2° im Mittel $k = 0.0162$ mit Maximalabweichungen von 0.0160—0.0164. Hr. Ostwald hält danach die Gleichheit der Iso- und Allo-Zimmtsäure für »nahezu zweifellos«.

¹⁾ Für isozimmtsäures Calcium hat Liebermann (diese Berichte 23, 149 [1890]) 3 Mol. Wasser angegeben.

²⁾ Diese Berichte 24, 1104 [1891]. ³⁾ Diese Berichte 23, 144 [1890].

⁴⁾ ibid. 516.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 1106 [1891].

Wiederholte Anfragen von Fachgenossen und irrthümliche Auffassungen mancher Lehrbücher lassen es mir erwünscht erscheinen, nochmals die Ansicht zu präcisiren, welche ich mir über das Verhältniss von Iso- zu Allo-Zimmtsäure seit vielen Jahren gebildet habe.

Der Differenz der Schmelzpunkte (11°) braucht keine allzuhohe Bedeutung beigelegt zu werden, nachdem sich von vornherein¹⁾ und durch alle Folgearbeiten gezeigt hat, wie stark die Schmelzpunkte hier durch minimale Verunreinigungen herabgedrückt werden. Die Differenz in der Löslichkeit der Calciumsalze ist bei vergleichenden Messungen nicht allzugross. Bei den kleineren Differenzen sollte man auch vielleicht in Rechnung ziehen, dass ich Isozimmtsäure nur in der ersten Arbeit und nie in der Menge und mit der Kenntniss des Verhaltens wie in späteren Zeiten die Allozimmtsäure in Händen hatte. Die grösste Bedeutung für die Nichtidentität der beiden Säuren habe ich stets den krystallographischen Unterschieden beigelegt. Diese haben aber sehr an Gewicht verloren, seitdem Hr. Fock²⁾ nach zahlreichen Messungen an neuem Allozimmtsäurematerial durch Auffindung neuer Formen und Flächen im Jahre 1894 in der Lage war zu schliessen, dass, »wenn man dem Prisma (110) (der Isozimmtsäure) das Zeichen n (310) und dem Prisma (120) das Zeichen l (530) gäbe, sich eine Identification mit der Allozimmtsäure durchführen« lasse. Immerhin bleibt die Frage unerklärt, warum dieselben Formen der ersten Isozimmtsäure nie wieder beobachtet worden sind. Auch die grosse Löslichkeitsdifferenz der Iso- und Allo-Zimmtsäure dem Ligroïn gegenüber, ist bisher nicht aufgeklärt. Die Gleichheit des elektrischen Leitvermögens spricht zu Gunsten der Identität, bildet aber meines Erachtens doch auch nur ein Glied in der Kette der Eigenschaften.

Nach alledem halte ich mich noch nicht für berechtigt, die Isozimmtsäure als Individuum fallen zu lassen. Einige Differenzen sind entschieden noch nicht aufgeklärt, und die Beobachtungen von Erlennmeyer und von Michael mahnen dazu, die Möglichkeit einer selbstständigen Existenz von Iso- neben Allo-Zimmtsäure nicht aus den Augen zu verlieren. Die Frage liegt gegenwärtig darin, ob man gewisse Eigenschaftsunterschiede noch durch kleine Verunreinigungen erklären darf, oder sie dem zeitweisen Vorhandensein einer sehr labilen Modification (der Isosäure) zuschreiben muss.

Andererseits halte ich aber den Fall der Iso- und Allo-Zimmtsäure bei der gegenwärtigen Sachlage nicht für geeignet, so wie dies bisweilen geschieht, zu einem besonderen Einwand gegen die übliche stereochemische Theorie, die nur zwei isomere Zimmtsäuren vorsieht,

¹⁾ Diese Berichte 23, 145 [1890].

²⁾ Diese Berichte 27, 2050 [1894].

gemacht zu werden. Dafür scheint mir das Verhältniss zwischen Iso- und Allo-Zimmtsäure kein genügend geklärtes zu sein.

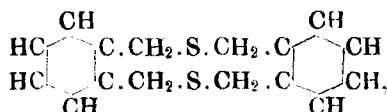
Schliesslich möchte ich noch den Wunsch aussprechen, dass in den kleineren Lehrbüchern als Stereoisomeres der Zimmtsäure nicht die Isozimmtsäure, sondern die Allozimmtsäure aufgeführt werde, die ja durchaus gesichert und durchforscht ist.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

37. W. Autenrieth und A. Brüning: Ueber mehrgliedrige, schwefelhaltige, cyclische Verbindungen.

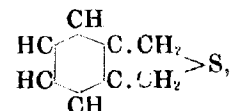
[Mittheilung aus der med. Abtheilung d. Universitätslabor. zu Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 23. December 1902.)

Gelegentlich der Darstellung des *o*-Xylylsulfhydrates aus *o*-Xylylenbromid und alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung haben vor einiger Zeit Autenrieth und R. Hennigs¹⁾ ein gut krystallisirendes, schwefelhaltiges Nebenproduct erhalten, das nach dem Ergebnisse der Analyse und der Bestimmung des Molekulargewichtes als Cyclo-Di-*o*-Xylylendisulfid,

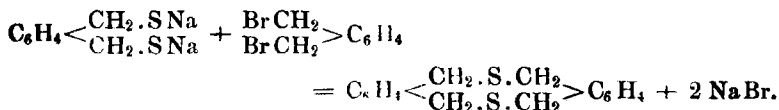


angesehen werden muss.

Unter Zugrundelegung dieser Anschauung wäre dasselbe dem von Leser²⁾ und Hjelt³⁾ beschriebenen *o*-Xylylsulfid,



polymer. Ist diese Annahme richtig, so musste die fragliche Verbindung (Schmp. 234°) voraussichtlich durch eine einfache Synthese aus *o*-Xylylenmercaptid mit Hülfe von *o*-Xylylenbromid erhältlich sein.



Der Versuch hat dieser Voraussetzung entsprochen. Diese Verbindung dürfte insofern ein gewisses Interesse beanspruchen, als sie

¹⁾ Diese Berichte 35, 1390 [1902]. ²⁾ ebenda 17, 1824 [1884].

³⁾ ebenda 22, 2904 [1889].