

dirte. Man vermeide es, beim Halten eines gefüllten Rohres mit der Hand über die Spitze zu kommen, weil diese bei einer Explosion die grösste Durchschlagskraft zu haben und das gefährlichste Sprengstück zu sein pflegt. Ist man genöthigt, ein mit einem verflüssigten Gase gefülltes Rohr hinter der schützenden Scheibe hervorzuholen, so veräume man niemals, Schutzbrille und Drahtmaske anzulegen.

174. A. Michael und W. W. Garner: Beiträge zur Frage der Isozimmtsäure.

(Eingegangen am 10. März 1903.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ gaben Whitehorne und der Eine von uns an, dass eine alkoholische Lösung von β -Bromallozimmtsäure beim Kochen mit Zinkstaub, ausser der gewöhnlichen und der Allo-Zimmtsäure, in geringerer Menge eine niedriger schmelzende Substanz liefert, welche als eine dritte stereomere Zimmtsäure aufgefasst wurde.

Um festzustellen, ob die vermeintliche Isozimmtsäure nicht einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials ihre Entstehung verdankt, wurde die Darstellung unter Verwendung von sorgfältig gereinigtem Zimmtsäureäthylester statt freier Säure zur Gewinnung von Phenylpropionsäure wiederholt. Wir erhielten im grossen und ganzen die gleichen Resultate wie in der früheren Arbeit, aber gewisse experimentelle Abweichungen veranlassten uns, dieselbe einer Revision zu unterziehen. Wir fanden, dass die angewandten Methoden sich nicht zur Trennung der fraglichen Isomeren eignen, und die Existenz unserer Isozimmtsäure wird dadurch ernstlich in Frage gestellt.

Bei der Reduction der β -Bromzimmtsäure vom Schmp. 159° in Gegenwart von absolutem Alkohol erhielten Liebermann und Scholz²⁾ etwa 95 pCt. der Theorie an Allozimmtsäure, und bei der Wiederholung dieses Versuches konnten auch wir nur die Entstehung von minimalen Mengen einer niedriger schmelzenden Substanz beobachten. Da die Bildung von grösseren Mengen der bei 36° schmelzenden Isozimmtsäure nur bei Anwendung eines nicht ganz wasserfreien (96-procentigen) Alkohols constatirt wurde, so lag der Gedanke nahe, dass unter diesen Versuchsbedingungen vielleicht sich Hydrozimmtsäure neben der Allosäure bildete, und unsere Isozimmtsäure ein Gemisch dieser beiden Verbindungen darstellte.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3640 [1902].

²⁾ Diese Berichte 25, 950 [1892].

Die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche zeigten, dass beim Zusammenbringen von Krystallen dieser Säuren diese zunächst zu einem Oel verschmelzen, um nachher zu einem scheinbar homogenen Producte zu erstarren, dessen Schmelzpunkt vom Gehalt an Hydrozimmtsäure abhängt. Wie unten beschrieben, zeigt ein solches Gemisch von etwa 1 Theil Hydrozimmtsäure und 2 Theilen Allozimmtsäure in seinen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit unserer Isozimmtsäure; es ist indessen hervorzuheben, dass die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen nicht gut für ein solches Gemisch stimmen¹⁾. Unsere Versuche wurden schon vor einem Jahr ausgeführt, doch scheiterte bis jetzt ihre weitere Fortsetzung daran, dass der früher angewandte Zinkstaub nicht mehr eine bei 36° schmelzende Isozimmtsäure lieferte²⁾ und auch einige andere Proben von Zinkstaub, sowie von Zinkfeile versagten.

Veranlassung zur Veröffentlichung dieser unvollständigen Versuche gab uns die kürzlich erschienene Arbeit von C. Liebermann³⁾. Die Eigenschaften seiner aus Coca-Rückständen dargestellten Isozimmtsäure stimmen in vieler Hinsicht mit derjenigen aus β -Bromzimmtsäure überein; wir möchten indessen hervorheben, dass es uns allerdings gelang, wasserklare Krystalle zu erhalten, dieselben jedoch wegen der Rauheit ihrer Flächen sich nicht zur krystallographischen Messung eigneten. Bei der Aufzählung der Unterschiede zwischen seiner Allo- und Iso-Zimmtsäure hat Liebermann nicht die bemerkenswerthe, von ihm beobachtete Thatsache hervorgehoben, dass letztere Säure durch Schwefelsäure glatt, erstere dagegen nur zu etwa 20 pCt. in Zimmtsäure verwandelt wird⁴⁾. Es ist dies eine Differenz in dem chemischen Verhalten der Säuren, die sich mit der Auffassung der Isozimmtsäure als einer durch Hydrosäure verunreinigte Allozimmtsäure nicht verträgt. Liebermann's Untersuchungen, sowie unsere eigenen neueren Beobachtungen führen uns in Uebereinstimmung mit diesem Forscher zu dem Schluss, dass die Existenz der Isozimmtsäure als chemisches Individuum nicht erwiesen ist; es sind indessen

¹⁾ Auch die von Liebermann und Erlenmeyer (Ann. d. Chem. 287, 13) beobachtete Verwandlung von Isozimmtsäure in Allozimmtsäure beim Stehen deckt sich schwer mit dieser Annahme. Es ist allerdings zu bemerken, dass auch neuerliche Versuche über die Erlenmeyer'sche Isozimmtsäure ein Product ergaben, das nicht in Allosäure übergeführt werden konnte. In Betreff der Liebermann'schen Versuche heben wir hervor, dass auch unsere Isozimmtsäure, wie die natürliche Isozimmtsäure von Liebermann, beim Stehen porzellanartig wird. Indess verändert sich hierbei der Schmelzpunkt nicht.

²⁾ Diese Berichte 34, 3649 Fussnote [1901].

³⁾ Diese Berichte 36, 176 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 23, 512 und 2512 [1890].

eine Reihe von Thatsachen in diesem Gebiete bekannt, die mit Hilfe der bisherigen Annahme nicht aufzuklären sind.

Experimenteller Theil.

Unsere Phenylpropionsäure wurde zum grössten Theil nach Liebermann¹⁾ dargestellt. Wir erhielten auf diese Weise ein reines Product sowohl aus Zimmtsäure-Dibromid als aus dessen Aethylester; doch betrug unsere Maximalausbeute 75 pCt., während Liebermann 90—95 pCt. angiebt. Aus den Mutterlaugen der Phenylpropionsäure konnte durch Krystallisation kein halogenfreies Product erhalten werden. Als vortheilhaft erwies es sich, das Dibromid langsam zur kalten, alkoholischen Kalilauge zuzugeben und für 4 Stunden am Rückflusskühler zu kochen²⁾.

Reduction der β -Bromallozimmtsäure.

1. Versuch. 20 g Säure (Schmp. 159⁰) wurden in 200 g 96-procentigem Alkohol gelöst und 40 g Zinkstaub zugegeben. Nach 6-stündigem Kochen am Rückflusskühler wurde das Product wie früher aufgearbeitet³⁾. Durch Extraction des Gemisches der Baryumsalze mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol wurden 5.4 g Salz erhalten. Letzteres wurde noch einmal mit Methylalkohol extrahirt und die Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Das erhaltene Oel erstarrte nach zweitägigem Stehen im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid zu einer bei 36—38⁰ schmelzenden Masse, die bereits bei 34⁰ zu erweichen begann; wiederholtes Erhitzen auf 100⁰ änderte diesen Schmelzpunkt nicht.

Die bei diesem Versuch angewandte Bromzimmtsäure war aus reinem Zimmtsäureäthylester erhalten worden.

2. Versuch. 33 g der Bromzimmtsäure wurden in der gleichen Weise reducirt, die erhaltenen Baryumsalze mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Methylalkohol extrahirt und die Säure in Freiheit gesetzt (Schmp. 56—57⁰). Abermaliges Verwandeln in das Baryumsalz lieferte ein Product, das bei wiederholtem Extrahiren mit abnehmenden Mengen Methylalkohol einen immer niedriger werdenden Schmelzpunkt zeigte. Es scheint demnach, dass der Schmelzpunkt in weit höherem Maasse von der Menge des Lösungsmittels beeinflusst wird, als es nach den Lösungsverhältnissen des allo- und des iso-zimmtsäuren Baryums vor auszusehen war.

¹⁾ Diese Berichte 24, 4113 Anm. [1891].

²⁾ Die in der früheren Mittheilung (S. 3648) angeführte Angabe, dass Allo- α -Bromzimmtsäure beim kurzen Schmelzen in α -Bromzimmtsäure verwandelt wird, beruht auf einem Irrthum.

³⁾ Diese Berichte 34, 3651 [1901].

3. Versuch. Liebermann und Scholz¹⁾ konnten durch Reduction der Bromzimmtsäure mit Zinkfeile und absolutem Alkohol so gut wie keine Zimmtsäure, sondern wesentlich nur Allozimmtsäure erhalten; da wir mit Anwendung von 96-procentigem Alkohol in allen unseren Versuchen neben der Isozimmtsäure eine bedeutende Menge Zimmtsäure bekamen, war eine Wiederholung der Liebermann-Scholz'schen Versuche und Verarbeitung des Reductionsproductes nach unserer Methode wünschenswerth.

10 g β -Bromallozimmtsäure wurden mit 100 g absolutem Alkohol und 20 g Zinkfeile reducirt und das erhaltene Product in das Calciumsalz verwandelt, um event. Zimmtsäure zu entfernen, die im wasserunlöslichen Rückstand in Spuren nachzuweisen war. Die Hauptmenge der freien Säure, vom Schmp. 54—57°, wurde in das Baryumsalz verwandelt und dieses mit Methylalkohol extrahirt. Wir erhielten so nur 0.2 g einer Säure, die bei 43—45° schmolz. Die Resultate von Liebermann und Scholz sind also bestätigt, und es liesse sich schwerlich eine bei 36° schmelzende Isozimmtsäure nach diesem Verfahren gewinnen²⁾.

Salze der Isozimmtsäure.

Anilinsalz. Zu einer Lösung der vermeintlichen Isozimmtsäure in Petroläther wurde so lange Anilin zugegeben, als die Bildung eines Niederschlages zu beobachten war. Nach Filtriren und Auswaschen mit Ligroin erhielten wir das Anilinsalz in Nadeln, die bei 75—80° schmolzen, während die freie Säure einen Schmelzpunkt von 56—57° aufwies. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Benzol stieg der Schmelzpunkt des Salzes auf 83°. Zersetzen mit Sodalösung und Ansäuern des Natriumsalzes mit Salzsäure lieferte reine Allozimmtsäure vom Schmp. 68°. Die Ligroinmutterlaugen wurden abgedampft, mit Sodalösung versetzt und das Anilin durch Aetherextraction entfernt. Der angesäuerten, wässrigen Lösung konnte alsdann durch Aether keine nennenswerthe Menge organischer Substanz entzogen werden, ein Beweis, dass alle Zimmtsäure mit dem Anilinsalz gefällt ist. Die Benzolmutterlauge wurde ebenfalls zur Trockne verdampft und der gleichen Behandlung unterworfen. Wir erhielten so eine Säure vom Schmp. 56—57°, die bei abermaliger Verwandlung in das Anilinsalz reine Allozimmtsäure vom Schmp. 68° lieferte, während im Filtrat nur eine äusserst geringe Menge eines unscharf schmelzenden Productes verbleibt.

Baryumsalz. Das [Baryumsalz wurde [durch freiwilliges Verdunsten seiner wässrigen Lösung in Form von Blättchen erhalten, die äusserlich dem Baryum-Allocinnamat gleichen. Sie sind leicht löslich in Wasser und verwitern an der Luft.

¹⁾ Diese Berichte 25, 950 [1892].

²⁾ Vergl. Liebermann, diese Berichte 36, 179 [1903].

I. 0.4120 g 12 Stdn. bei 20° an der Luft getrocknet. Salz verlieren bei 125° 0.0259 g H₂O. II. 0.3539 g 36 Stdn. bei 20° an der Luft getrocknet. Salz verlieren bei 125° 0.0207 g H₂O. III. 0.209 g wasserfreies Salz: 0.1127 g BaSO₄.

(C₆H₅.C₃H₂O₂)₂Ba + H₂O. Ber. H₂O 4.01. Gef. H₂O 6.28.

(C₆H₅.C₃H₂O₂)₂Ba + 2 H₂O. Ber. H₂O 7.7. Gef. H₂O 5.85.

(C₆H₅.C₃H₂O₂)₂Ba. Ber. Ba 31.84. Gef. Ba 31.71.

Calciumsalz. Eine wässrige Lösung des Calciumsalzes, von der eine Probe beim Ansäuern eine bei 38–39° schmelzende Säure ergab, wurde in der Kälte abgedunstet und das erhaltene Product an der Luft bei 15–18° getrocknet.

0.3793 g verloren bei 125° 0.0471 g H₂O.

(C₉H₇O₂)₂Ca + 3 H₂O¹⁾. Ber. H₂O 13.91. Gef. H₂O 12.42.

Bei 25° verarbeitetes und getrocknetes Salz:

0.3440 g verloren bei 125° 0.0324 g H₂O.

(C₉H₇O₂)₂Ca + 2 H₂O. Ber. H₂O 9.73. Gef. H₂O 9.42.

Salze der Allozimmtsäure.

Reine Allozimmtsäure wurde aus dem Anilinsalz und die Salze durch Behandeln der Säure mit den betreffenden Carbonaten hergestellt.

Baryumsalz. Das Baryumsalz krystallisirte aus Wasser in viereckigen, leicht verwitternden Prismen, die bei 25° an der Luft getrocknet wurden.

I. 0.4274 g Salz verloren bei 125° 0.0183 g H₂O. — II. 0.4321 g Salz verloren bei 125° 0.0183 g H₂O.

(C₉H₇O₂)₂Ba + H₂O¹⁾. Ber. H₂O 4.01. Gef. H₂O 4.28, 4.23.

Mit reinem Methylalkohol liefert das Salz leicht ziemlich beständige übersättigte Lösungen.

0.8 g wasserfreies Salz lösen sich vollständig in 2 g Methylalkohol, ohne dass nach 48 Stdn. Ausscheidung des festen Salzes stattfände; hieraus ergäbe sich eine Löslichkeit in 2.5 Theilen Methylalkohol. Eine Löslichkeitsbestimmung nach der üblichen Methode ergab hingegen folgendes Resultat:

2.72 g Methylalkohol lösen bei 12° 0.494 g Salz, was einer Löslichkeit in 5.5 Theilen entspricht (Liebermann²⁾ fand 5.4 und 5.3 bei 19°).

Calciumsalz. Das Calciumsalz krystallisirt in schönen, büschelförmigen Aggregaten von feinen Nadeln.

0.4088 g bei 20° getrocknetes Salz verloren bei 125° 0.038 g H₂O.

(C₉H₇O₂)₂Ca + 2 H₂O. Ber. H₂O 9.73. Gef. H₂O 9.29.

I. 0.027 g wasserfreies Salz lösen sich bei 18° in 1.012 g Aceton. — II. 0.0318 g wasserfreies Salz lösen sich bei 18° in 1.1622 g Aceton.

1 Th. Ca-Allocinamat löst sich bei 18° in 37.4 (I.), 36.5 (II.) Th. Aceton.

Das Verhalten des Salzes gegen Aceton ist übrigens höchst eigenthümlich. Beim Zusammenbringen bildet sich zuerst unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein Syrup, der eine stark übersättigte Lösung darstellt, aus der sich beim Stehen wieder der grössere Theil des Salzes ausscheidet. Das wie-

¹⁾ Die frühere Angabe, dass dieses Salz 3 Mol. Krystallwasser enthält, ist demnach unrichtig (vergl. Liebermann, diese Berichte 36, 179 [1903]).

²⁾ *ibid.* 180.

der ausgeschiedene Salz ist in Aceton sehr schwer löslich und zeigt nach raschem Trocknen beim Erwärmen nicht unbeträchtlichen Gewichtsverlust. Nach dem Erhitzen auf 100° ist das Product glasig und von neuem leicht löslich in Aceton.

Salze der Hydrozimmtsäure.

Baryumsalz. Dasselbe bildet mit Methylalkohol, ähnlich wie das Alloxinnamat, leicht übersättigte Lösungen.

I. 2.2131 g Methylalkohol lösen bei 16° 0.2221 g wasserfreies Salz. — II. 2.014 g Methylalkohol lösen bei 16° 0.2455 g wasserfreies Salz. — III. 1.7036 g Methylalkohol lösen bei 16° 0.2054 g wasserfreies Salz. — IV. 0.1914 g Methylalkohol lösen bei 16° 0.0193 g wasserfreies Salz.

1 Th. Baryumhydrocinnamat löst sich also in 10 Th. (I), 8.2 Th. (II), 8.3 Th. (III), 9.9 Th. (IV) Methylalkohol.

Calciumsalz. Dieses Salz bildet, ähnlich wie Calciumalloxinnamat, leicht übersättigte Acetonlösungen.

I. 3.558 g Aceton lösen bei 19° 0.0077 g wasserfreies Salz. — II. 4.265 g Aceton lösen bei 19° 0.0091 g wasserfreies Salz. — III. 4.219 g Aceton lösen bei 14° 0.0080 g wasserfreies Salz.

1 Th. Calciumsalz löst sich also bei 19° in 462 (I) bzw. 469 (II) Th., bei 14° in 527 Th. Aceton.

Mischung von Allo- und Hydro-Zimmtsäure.

Wie oben schon ausgeführt wurde, ist die Bildung von Hydrozimmtsäure bei der Reduction der Bromzimmtsäure mit Alkohol und Zinkstaub nicht ausgeschlossen. Nach Liebermann¹⁾ erfordert seine Alloximmtsäure bei $60-70^{\circ}$ 50 Th. Ligroin zur Lösung, doch wird diese Löslichkeit durch fremde Beimengungen, besonders Benzoëssäure, bedeutend erhöht.

Wir fanden, dass 1.219 g Ligroin (Sdp. $60-70^{\circ}$) bei 20° 0.191 g Hydrozimmtsäure lösen, was einer Löslichkeit von 1 Th. Säure in 6—7 Th. Ligroin entspricht. Eine Trennungsmethode für beide Säuren lässt sich auf diese Verschiedenheit nicht gründen.

Die folgenden Versuche wurden zum Vergleich von Mischungen beider Säuren mit der fraglichen Isozimmtsäure und zum Zweck der Auffindung einer Trennungsmethode angestellt.

Beim Zusammenbringen eines reinen Krystalles von Alloximmtsäure mit einem solchen der Hydrozimmtsäure bei nicht allzu niedriger Temperatur bildet sich ein homogenes Oel. Folgende Tabelle giebt einen Ueberblick über die Schmelzpunkte verschieden zusammengesetzter Gemische²⁾.

¹⁾ *ibid.* 181.

²⁾ Nach Salkowski (diese Berichte 18, 321 [1885]) zeigen Mischungen von Hydrozimmtsäure und Phenyllessigsäure ein ähnliches Verhalten.

Hydrozimmtsäure g	Allosäure g	Hydrozimmtsäure pCt.	Allozimmtsäure pCt.	Schmelzpunkt
0.0804	0.5736	5.1	94.9	63—64°
0.0397	0.360	10.0	90.0	60—61°
0.0611	0.3251	15.8	84.2	53°
0.0774	0.2997	20.4	79.6	47—48°
0.0654	0.2015	24.3	75.7	43—44°
0.0793	0.1669	32.2	67.8	33—34°
0.0673	0.1350	33.2	66.8	31°
0.0674	0.1111	37.7	62.3	25—26°
0.1398	0.162	46.3	53.7	24°
0.2712	0.2589	51.3	48.7	25°
0.6524	0.1536	80.7	19.3	35—36°
0.6610	0.0527	92.7	7.3	43—44°

Die angewandten Mischungen waren in Aether gelöst und nach Verjagen des Lösungsmittels durch 48-stündiges Stehen im Eiskasten zum Erstarren gebracht worden. Die Schmelzpunkte sind nicht scharf. Es ist immer schon einige Grade tiefer ein Erweichen der Substanz zu beobachten.

Als wir die Löslichkeit von Baryumhydrocinnamat in einer gesättigten Lösung unseres Baryumisocinnamats in Methylalkohol untersuchten, fanden wir, dass eine Lösung von 3 g Isocinnamat in 3 g Methylalkohol noch über 1 g Hydrocinnamat aufzunehmen vermag. Nach Ansäuern des entstandenen Breies und Auskrystallisierenlassen im Vacuum erhielten wir Krystalle, die nach dem Befreien von anhaftendem Oel bei 45—47° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther gelang es, daraus reine Allozimmtsäure vom Schmp. 68° zu isoliren.

Eine concentrirte Acetonlösung einer Mischung von 0.453 g Calcium-Allocinnamat und 0.106 g Calcium-Hydrocinnamat enthielt bei 20° 0.049 g Salz in 0.156 g des Lösungsmittels. 1 Theil der Mischung löst sich also bei 20° in 24 Theilen Aceton, während, wie oben gezeigt, reines Allocinnamat in 37 Theilen, reines Calciumhydrocinnamat dagegen fast unlöslich in Aceton ist. Ein Calciumsalz der Isozimmtsäure (Schmp. 43—45°), die wir durch Reduction von Bromzimmtsäure erhalten hatten, war in etwa 20 Theilen Aceton löslich.

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich, würde ein Gemisch von Allo- und Hydro-Zimmtsäure, das bei 37—38° schmilzt, etwa 73 pCt. von Ersterer neben 27 pCt. der Letzteren enthalten. Wir verwandelten eine Mischung von 31 pCt. Hydro- und 69 pCt. Allo-Säure in die Baryum-salze. Nach dem Trocknen und Pulvern lösten sich diese völlig im gleichen Gewicht Methylalkohol und das durch Ansäuern erhaltene Product schmolz bei 36°.

Nachweis von Hydrozimmtsäure neben Allozimmtsäure.

Aus obigen Thatsachen geht hervor, dass viele Eigenschaften unserer Isozimmtsäure durch die Annahme erklärt werden können, dass diese eine Mischung von Allo- und Hydro-Zimmtsäure darstellt. Da gewöhnliche Zimmtsäure fast unlöslich, Hydrozimmtsäure dagegen leicht löslich in Ligroïn ist, und da ferner die Allosäure durch Jod quantitativ in die gewöhnliche Form verwandelt wird, schien eine Trennungsmethode durch dieses Verhalten gegeben. Eine Mischung von gleichen Theilen Allo- und Hydro-Zimmtsäure wurde nach Liebermann¹⁾ mit dem gleichen Gewicht Jod in Schwefelkohlenstofflösung während 4 Stunden gekocht. Das Jod wurde mit Jodkaliumlösung und das Säuregemisch nach dem Vertreiben des Schwefelkohlenstoffs wiederholt mit kleinen Mengen von Petroleumäther ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhielten wir eine Substanz vom Schmp. 53–54°, die keinen Niederschlag mit Anilin gab, und demnach fast reine Hydrozimmtsäure darstellte.

Wir erhielten ähnliche Resultate, als wir unsere Isozimmtsäure der gleichen Behandlung unterzogen; doch beeinträchtigte die kleine Menge der angewandten Substanz und der geringere Gehalt an Hydrozimmtsäure die Schärfe der Trennung. Das erhaltene Product schmolz bei 50–60°, doch haben wir bis jetzt noch keine genügende Menge zur Analyse erhalten können; Anilin gab mit der Säure keinen Niederschlag.

Wir unternahmen eine Reihe anderer Versuche, die Allozimmtsäure bei Gegenwart von Hydrozimmtsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen. Als vortheilhaft erwiesen sich folgende Versuchsbedingungen:

Abgewogene Mengen des Säuregemisches wurden in einer bestimmten Menge Sodalösung gelöst und zu abgemessenem Volumen aufgefüllt.

Die Titrationsen wurden ohne weitere Verdünnung bei 35–40° mit den abgemessenen Proben vorgenommen, indem man ca. 95 pCt. der nöthigen Kaliumpermanganatlösung mit einer Geschwindigkeit von 2–3 Tropfen pro Secunde zufließen liess. Hatte man unterbeständigem Rühren die Menge der Titrirolösung verbraucht, so wurde nach ca. 1 Min. solange langsam weitere Chamäleonlösung eingetropt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Porzellanteller nach 20 Secunden noch eine schwache Färbung zeigte. Wir verwandten eine Chamäleonlösung von 22.175 g pro L.

I. 1.034 g Zimmtsäure wurden in 20 ccm 20-proc. Natriumcarbonatlösung gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt. Je 20 ccm (0.0827 g) wurden auf einmal titirt.

0.0827 g Säure erforderten 10.5 ccm (1), 10.7 ccm (2), 10.5 ccm (3), 10.45 ccm (4), 10.6 ccm (6) Kaliumpermanganatlösung.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2512 [1890].

II. 0.9732 g Hydrozimmtsäure wurden wie oben gelöst und verdünnt; je 20 ccm, 10 ccm und 7 ccm der erhaltenen Lösung wurden zu den 20 ccm-Portionen der vorigen Zimmtsäurelösung gefügt und die Mischungen titirt. In diesem Fall erforderten 0.0827 g Zimmtsäure und 0.0389 g Hydrozimmtsäure 10.4 ccm bezw. 10.6 ccm Kaliumpermanganatlösung. — 0.0827 g Zimmtsäure und 0.0389 g Hydrozimmtsäure 10.6 ccm bezw. 10.5 ccm Kaliumpermanganatlösung. — 0.0827 g Zimmtsäure und 0.0389 g Hydrozimmtsäure 10.5 ccm Kaliumpermanganatlösung.

III. 0.5113 g Allozimmtsäure wurden in 10 ccm Natriumcarbonatlösung gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. 15 ccm-Portionen wurden nach Zusatz von 15 ccm bezw. 8 ccm der obigen Hydrozimmtsäurelösung titirt.

0.0766 g Allozimmtsäurelösung erforderten 9.8 ccm bezw. 9.8 ccm Kaliumpermanganatlösung. — 0.0766 g Allozimmtsäurelösung und 0.0584 g Hydrozimmtsäure erforderten 9.6 ccm Kaliumpermanganatlösung. — 0.0766 g Allozimmtsäurelösung und 0.0311 g Hydrozimmtsäure erforderten 9.8 ccm Kaliumpermanganatlösung.

IV. Eine Säure, die durch Reduction der β -Bromallozimmtsäure und Extraction des Baryumsalzes mit Methylalkohol erhalten worden war (Schmp. 44–46°), wurde titirt.

0.3546 g wurden in 10 ccm Natriumcarbonatlösung gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. 25 ccm (0.0886 g Säure) erforderten 9.2 ccm (1), 9.4 ccm (2), 9.3 ccm (3) Permanganatlösung.

Im Durchschnitt entspricht dieses Resultat einem Gehalt von 82 pCt. Allozimmtsäure, wenn man die Versuche III. zu Grunde legt, während man auf Grund der Schmelzpunktabelle (s. o.) einen Allozimmtsäuregehalt von 78 pCt. findet.

Ein Theil der Isozimmtsäure (Schmp. 38–39°) wurde theilweise mit Natronlauge neutralisirt und nach der Liebig'schen Methode zur Trennung von Fettsäuren¹⁾ mit Dampf destillirt. Das Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt.

0.1425 g Sbst.: 0.3780 g CO₂, 0.0735 g H₂O.

Verbrennung der aus β -Bromallozimmtsäure gewonnenen Isozimmtsäure (Schmp. 37–38°).

0.1860 g Sbst.: 0.4947 g CO₂, 0.0335 g H₂O. — 0.1680 g Sbst.: 0.4470 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 0.4529 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

C₆H₅.CH:CH.COOH. Ber. C 72.97, H 5.41.

C₆H₅.CH₂.CH₂.COOH. Ber. C 72.0, H 6.66.

Ber. für Mischung von 80 pCt. Allozimmtsäure und 20 pCt. Hydrozimmtsäure:

C 72.78, H 5.66.

Gef. » 72.37, 72.53, 72.56, 72.57, » 5.74, 5.59, 5.58, 5.69.

Tufts College, Mass., U. S. A.

¹⁾ Ann. d. Chem. 71, 355.