

446. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Bildung von Liebermann's Isozimmtsäure bei der Trennung der Allozimmtsäure mit Hilfe von Brucin.

(Eingegangen am 10. Juli 1905.)

In meiner zusammen mit Arnold veröffentlichten Abhandlung ¹⁾: »Ueber eine neue Isomerie bei Aethylenderivaten«, habe ich die Vorstellungen mitgetheilt, welche ich mir über die Isomerie der Zimmtsäuren gebildet habe.

Danach stellt die Allozimmtsäure gleichsam eine racemische Modification vor, welche durch das Symbol:



auszudrücken ist, während die von Liebermann ²⁾ erhaltene natürliche Isozimmtsäure dem einen dieser beiden Componenten entsprechen soll.

Diese Vorstellung wurde gestützt durch das merkwürdige Verhalten des Zimmtaldehyds, welcher mit activem Isodiphenyloxäthylamin zu gleichen Theilen zwei in Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften verschiedene Verbindungen der Formel:



ergiebt.

Hiernach sollte, wie dies auch bereits Naar ³⁾ vermuthet hat, der Zimmtaldehyd mit der Allozimmtsäure in eine Reihe gehören und weiter sollte diese, wie der Zimmtaldehyd mit activen Basen zwei verschiedene Verbindungen ergeben.

In Gemeinschaft mit Hrn. Allen ist es nun gelungen, bei der unvollständigen Oxydation des Zimmtaldehyds Allozimmtsäure nachzuweisen, wenn auch die so zu erhaltenden Mengen sehr gering sind.

Von grösster Wichtigkeit aber ist der in meiner oben genannten Abhandlung bereits in Aussicht gestellte Versuch, die Allozimmtsäure mit Hilfe von Alkaloiden in ihre Componenten zu trennen.

Wir brachten zu dem Zweck molekulare Mengen Brucin und Allozimmtsäure in absolutem Alkohol zusammen und erwärmten gelinde bis zur Lösung. Bei bestimmter Concentration scheidet sich aus

¹⁾ Ann. d. Chem. 337, 329 und ff. [1904].

²⁾ Diese Berichte 23, 1, 141 [1890]. ³⁾ Diese Berichte 24, 244 [1891].

der ausserordentlich klebrigen Lösung ein schön krystallisirtes Brucinsalz vom Schmp. 151° ab.

Wenn man vorsichtig einengt, gelingt es, die Hälfte des Gewichts der angewandten Substanzen in krystallinischer Form abzuscheiden. Die stark klebrige Mutterlauge wird dann im Vacuum verdunstet und hinterlässt zunächst einen dicken Syrup, der jedoch schliesslich, wenn auch nicht krystallinisch, fest wird. Dieser Theil schmilzt unscharf bei $110-120^{\circ}$.

Beide Salze, welche in ihrer Löslichkeit sehr verschieden sind, wurden analysirt und gaben die für die Formel: $C_9H_8O_2$, $C_{23}H_{26}N_2O_4$ berechneten Werthe.

Zunächst haben wir nun das krystallisirte Salz, nach öfterer Krystallisation aus Alkohol, zerlegt.

Man übergiesst es mit verdünnter Schwefelsäure und äthert sogleich die frei gemachte Säure aus. Der Aether hinterlässt, abweichend von dem Verhalten ätherischer Allozimmtsäurelösungen, ein Oel. Da dieses nicht fest wurde, so wurde es in niedrigsiedendem Petroläther aufgenommen. Die getrocknete Petrolätherlösung hinterliess zuerst in Folge zu rascher Verdunstung ganz merkwürdige Krystallaggregate, die sich zur krystallographischen Messung nicht eigneten. Sie wurden daher nochmals in Petroläther, in welchem sie sehr viel leichter löslich sind als die Krystalle von Allozimmtsäure, gelöst und die Lösung sehr vorsichtig verdunsten gelassen.

Es wurden so sehr schöne messbare Krystalle erhalten, welche einen vollständig anderen Habitus zeigten, wie die Krystalle der Allozimmtsäure oder der Erlenmeyer'schen Isozimmtsäure, und welche bei $58-59^{\circ}$ schmelzen. (Liebermann's Isozimmtsäure schmilzt bei 57°).

Wir übergaben sie nebst allen von Fock an der Iso- und Allo-Zimmtsäure Liebermann's ausgeführten Krystallmessungen Hrn. Dr. Söllner am hiesigen mineralogischen Institut zur krystallographischen Untersuchung.

Hr. Söllner theilt uns darüber Folgendes gütigst mit.

Isozimmtsäure, gemessen von I. Soellner.

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 0.5555 : 1 : 0.4053$; $\beta = 70^{\circ} 8'$.

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $n = \{120\} \infty P 2$,
 $p = \{111\} - P$.

	Winkel	Gemessen	Berechnet
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}10) = 55^{\circ} 10''$. . .	—
$m : p$	$= (110) : (111) = 40^{\circ} 18''$. . .	—
$p : p$	$= (111) : (\bar{1}11) = 29^{\circ} 58''$. . .	—
$m : n$	$= (110) : (120) = 19^{\circ} 1'$. . .	$18^{\circ} 40'$

Die farblosen, meist gut ausgebildeten Kryställchen sind säulig nach der *c*-Axe, zuweilen dicktaflig nach dem Klinopinakoïd entwickelt. Unter den Flächen der Prismenzone sind die beiden Klinopinakoïdflächen am grössten, die Prismenflächen selbst nur schmal ausgebildet. Ebenfalls schmal sind die Flächen von $-P$. Aber alle diese Flächen sind glatt und eben, sodass sie genügend gute Messungen ermöglichen. Ausser diesen Formen treten an den Krystallen in der Regel noch zwei verhältnissmässig gross entwickelte Flächen einer wahrscheinlich abgeleiteten positiven Pyramide (positiv nach der Naumann'schen Bezeichnung) auf. Die beiden Flächen liegen, vom Beschauer aus gesehen, nur rechts von der Symmetrie-Ebene, links fehlen sie, sodass es nicht unmöglich erscheint, dass die Krystalle in die sphenoïdische Klasse (monoklin-hemimorphe Klasse) des monoklinen Systems gehören. Das Zeichen der beiden Flächen konnte nicht bestimmt werden, da die Flächen sehr stark gewölbt sind. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Auf $\infty P \infty$ beträgt die Auslöschungsschiefe gegen die *c*-Axe im spitzen Winkel β circa 21° . Die Lage der Ebene der optischen Axen konnte nicht bestimmt werden. Die Krystalle entsprechen in ihrer Ausbildung vollständig denen der früher von Fock (diese Berichte 23, 146 [1890]) unvollständig beschriebenen Isozimmtsäure. In der Prismenzone sind genau die gleichen Formen und mit denselben Winkeln wie dort entwickelt. Ebenso tritt an den beiden Enden die vordere Hemipyramide nur hier mit gut messbaren Flächen auf. Die dadurch ermöglichte Vervollständigung der krystallographischen Elemente der Isozimmtsäure lässt keinen Zweifel mehr bestehen an der Selbstständigkeit der Isozimmtsäure gegenüber der Allozimmtsäure. Die von Fock und Liebermann ausgesprochene Möglichkeit (diese Berichte 27, II, 2050 [1894]) der Identität der Isozimmtsäure mit der Allozimmtsäure auf Grund einer zufälligen annähernd einfachen Beziehung der beiden Prismen der Isozimmtsäure zu der Länge der Axe *a* bei der Allozimmtsäure ist damit wohl hinfällig.

Dass beim Axenverhältniss der Isozimmtsäure

$$a : b : c = 0.5555 : 1 : 0.4053$$

die Axe *a* ungefähr gleich $\frac{1}{3}$ der Axe *a* bei der Allozimmtsäure und ebenso die Axe *c* ungefähr gleich $\frac{2}{5}$ der Länge der Axe *c* bei der Allozimmtsäure ($a : b : c = 1.5972 : 1 : 1.0300$) ist, ist kein Beweis für eine Identität der beiden Substanzen. Dagegen spricht vor allen Dingen der völlig abweichende Werth von $\beta = 70^\circ 8'$ anstatt $88^\circ 38\frac{1}{2}'$ bei der Allozimmtsäure. Ferner ist zu berücksichtigen, dass von den bei Isozimmtsäure auftretenden Formen keine einzige mit den gleichen Winkeln bei der Allozimmtsäure beobachtet wurde. Schon der Gesamthabitus der Krystalle ist ein ganz anderer. Bei der Allozimmtsäure treten im allgemeinen wesentlich Flächen aus der Orthodomenzone, $\infty P \infty . 0 P . -P \infty . +P \infty . +4P \infty$ auf, während bei den hier untersuchten Isozimmtsäurekrystallen Flächen aus dieser Zone vollständig fehlen. Dagegen ist bei den Isozimmtsäurekrystallen regelmässig und vorwaltend $\infty P \infty$ entwickelt, das umgekehrt bei der Allozimmtsäure nicht beobachtet wurde.

Hieraus ergibt sich mit voller Bestimmtheit, dass die Liebermann'sche Isozimmtsäure wirklich existirt und dass

sie, so wie ich vermuthet habe, eine Componente der Allozimmtsäure vorstellt.

So wie in der Natur Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen fast immer in einer der beiden optisch-activen Componenten vorkommen, so ist es auf Grund der ersten Beobachtungen von Liebermann sehr wahrscheinlich, dass die Cocablätter nicht die Allozimmtsäure als solche, sondern deren eine Componente enthalten.

In Uebereinstimmung mit Liebermann fanden wir, dass auch die Krystalle dieser isomeren Zimmtsäure, besonders am Lichte, sehr rasch porzellanartig werden.

Mit diesen Feststellungen ist gleichzeitig der Beweis erbracht, dass unter besonders günstigen Umständen Aethylenderivate nicht nur in geometrisch isomeren, sondern auch in räumlich isomeren Modificationen existiren können.

Auch für die Anschauungen über Doppelbindung dürften diese Beobachtungen von besonderer Wichtigkeit sein.

Ueber das Verhalten des zweiten aus der Allozimmtsäure gewonnenen Brucinsalzes werde ich sobald wie möglich berichten. Heute sei noch erwähnt, dass die Zimmtsäure nach Versuchen von Bade nur ein Brucinsalz giebt.

Ferner haben wir die Beobachtung gemacht, dass die Allozimmtsäure nicht nur durch alkoholische Bromzinklösung in die Erlenmeyer'sche Isozimmtsäure übergeht, sondern auch dann, wenn man die wässrige, schwefelsaure Lösung der Allosäure längere Zeit stehen lässt.

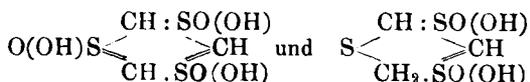
Strassburg i. Els. Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

447. Walter Peters:

Zur Kenntniss des Trimethylen-Trisulfons und -Disulfonsulfids.

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Die vorliegende kleine Untersuchung bezweckte, festzustellen, ob etwa die beiden von Camps¹⁾ zuerst dargestellten Verbindungen, Trimethylen-trisulfon und Trimethylen-disulfonsulfid, als Pseudosäuren anzusprechen sind; d. h. ob ihre Natriumsalze auf die Formeln:



¹⁾ Diese Berichte 25, 234 [1892].