

0.2027 g Sbst.: 0.4594 g CO₂, 0.1214 g H₂O.

C₂₃H₂₆N₂SO₃ + 2¹/₂ H₂O. Ber. C 60.65, H 6.81.

Gef. » 60.47, » 6.56.

0.2125 g Sbst.: 0.5005 g CO₂, 0.1242 g H₂O, 0.1135 g BaSO₄.

C₂₃H₂₆N₂SO₃ + H₂O. Ber. C 64.48, H 6.54, S 7.47.

Gef. » 64.23, » 6.55, » 7.29.

Die Einwirkungsproducte der schwefligen Säure auf Violett- und Grün-Base gehen beim Behandeln mit Soda auch zunächst in chinoide Körper über, denen aber bald die weitere Zersetzung unter Bildung der freien Base nachfolgt. In ähnlicher Weise verhalten sie sich beim Kochen mit Wasser. Wegen dieser geringen Beständigkeit der chinoïden neutralen Sulfite haben wir von einer Reindarstellung derselben absehen müssen.

München, Chem. Laboratorium H. Weil.

599. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die zweite räumlich isomere Componente der Allozimmtsäure.

(Eingeg. am 10. Oct. 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie vor kurzem mitgetheilt¹⁾, erhält man beim Zusammenbringen von Allozimmtsäure mit Brucin in absolut-alkoholischer Lösung zwei in ihrer Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften verschiedene isomere Brucinsalze der Formel: C₉H₈O₂, C₂₃H₂₆N₂O₄. Das schwerer lösliche, leicht in krystallinischer Form zu erhaltende Salz vom Schmp. 151° gab bei der Zersetzung eine Säure, welche nach ihrer Löslichkeit in niedrig siedendem Petroläther, nach ihrem Schmp. 58–59°, vor allem aber nach der krystallographischen Messung des Hrn. Dr. Soellner identisch ist mit der früher von Liebermann²⁾ beschriebenen Isozimmtsäure aus der Cocapflanze. Die Krystalle dieser Säure zeigen einseitig rechts liegende Flächen.

Das zweite, leichter lösliche Brucinsalz, welches als dicker Syrup bei der Verdunstung des Alkohols zurückbleibt, wurde gleichfalls zusammen mit Hrn. Allen untersucht. Beim Trocknen im Exsiccator erhält man dieses Salz schliesslich als eine zerreibliche Masse. Hier und da schieden sich aus dem Syrup Krystalle ab, die den Krystallen des ersten Salzes ähnlich sind, sich aber doch in Bezug auf bestimmte Flächen von diesem scharf unterscheiden. Wenn es bis jetzt auch noch nicht gelungen ist, den Syrup vollständig krystallinisch zu er-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2562 [1905].

²⁾ Diese Berichte 23, 141 [1890].

halten, so glaube ich doch, dass dies unter bestimmten Bedingungen möglich ist.

Die diesem Salze zu Grunde liegende Säure wurde genau wie früher abgeschieden. Auch hier wurde zuerst eine ölige Säure erhalten, die sodann in Petroläther aufgenommen wurde. Aus der Petrolätherlösung krystallisirte zuerst etwas Alloximsäure aus, danach aber schieden sich sehr lange, zugespitzte Nadeln ab, welche wie die Säure aus dem ersten Salz bei 58–59° schmolzen.

Hr. Dr. Soellner hatte wieder die grosse Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu messen, und theilt uns darüber Folgendes mit:

Zweite Isozimsäure.

Die sehr dünnen Kryställchen sind säulenförmig entwickelt, wasserklar und zu radial-strahligen Büscheln aggregirt. An Krystallformen treten auf ein Prisma, das den säulenförmigen Habitus bedingt und oben eine (nach Naumann) positive Pyramide. Am unteren Ende der Säulchen sind keine Krystallflächen, da hier die Kryställchen immer zusammengewachsen sind. Gut messbar ist nur das Prisma, das vorne den für Isozimsäure (Liebermann) charakteristischen Winkel von 55° 10' (gemessen) zeigt.

Die Flächen der Pyramide sind wegen ihrer ausserordentlichen Kleinheit und weil diese Flächen zudem ein wenig gewölbt sind, nur bis auf etwa annähernd 1° genau messbar gewesen. Die sehr steile Pyramide ergab das Zeichen 5 P 2 unter Zugrundelegung des für die Liebermann'sche Isozimsäure berechneten Axenverhältnisses:

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

$$\beta = 70^{\circ} 8'.$$

Beobachtete Formen: ∞ P, 5 P 2.

Winkel:	Gemessen:	Berechnet:
∞ P : ∞ P (vorne) =	55° 10' *	—
∞ P : 5 P 2 =	23° 1'	23° 49'
5 P 2 : 5 P 2 =	94° 30'	95° 53'.

Auf Spaltbarkeit konnte ebensowenig, wie bei der ersten Isozimsäure wegen der Kleinheit der Kryställchen untersucht werden.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrie-Ebene. Auf den Prismenflächen tritt jeweils eine Axe etwas geneigt aus. Die convexe Seite der Hyperbeläste ist violett gefärbt, die concave roth. Die Dispersion der Axen ist ziemlich beträchtlich. $\rho < \nu$.

Die Auslöschungsschiefe auf den Prismenflächen beträgt, gegen die vordere Prismenkante gemessen, im stumpfen Winkel β ca. 35°.

Die an den Kryställchen ausgebildeten wenigen Flächen gestatten keinen Hinweis auf einen etwaigen hemiëdrischen Habitus derselben. Bei der zuerst untersuchten Isozimsäure liegt in Folge des regel-

mässig einseitigen Auftretens von Pyramidenflächen die Wahrscheinlichkeit nahe, dass dieselbe der sphenoidischen Klasse (monoklin-hemimorphen Klasse) des monoklinen Systems angehört und demnach als Rechts-Isozimmtsäure aufzufassen wäre. Die hier untersuchte Isozimmtsäure müsste alsdann der Links-Isozimmtsäure entsprechen. Ob das der Fall ist, kann bis jetzt an dem vorhandenen Material nicht entschieden werden. Die Lösung dieser Frage auf krystallographischem Wege muss weiteren Untersuchungen an flächenreicheren Krystallen vorbehalten bleiben.«

Hieraus ergibt sich, dass die neue Säure aus dem leicht löslichen Salz, wie zu erwarten war, Isozimmtsäure (L.) ist, die jedoch in ihrer Ausbildung bestimmte Unterschiede von der zuerst erhaltenen Isozimmtsäure aufweist. Vor allem fehlen die einseitig liegenden Flächen.

Soweit waren die Untersuchungen bis Juli gediehen, als die eintretende Hitzeperiode ein vorläufiges Abbrechen der Arbeiten nöthig machte. Es zeigte sich nämlich, dass die zuerst ölig abgeschiedenen Säuren aus beiden Salzen durch den Einfluss der Wärme sehr rasch in Allozimmtsäure übergingen.

Als wir aber Ende August die Arbeit wieder aufnahmen, erhielten wir wieder aus beiden Salzen die Isosäuren. Aus dem leichter löslichen Salz wurden diesmal sehr schöne, dicke Prismen erhalten. Nach der Untersuchung des Hrn. Dr. Soellner stimmen die Krystalle jedoch vollständig mit den zuerst aus dem leichter löslichen Salz erhaltenen Krystallen überein und besaßen ebensowenig einseitig liegende Flächen.

Danach scheint es, dass die neue Säure in ihrer Ausbildung in ganz bestimmter Weise Abweichungen zeigt von der Liebermannschen Isozimmtsäure.

Liebermann hat bereits seine Isozimmtsäure auf optische Activität untersucht, ohne dabei eine Drehung nachweisen zu können. Zu dem gleichen Resultate gelangten auch wir. Weder die eine noch die andere Säure liess in 4-proc. Lösung eine Drehung erkennen.

Dass aber trotzdem in den beiden Säuren spiegelbildliche Modificationen vorliegen müssen, ergibt sich aus dem Drehungsvermögen der Brucinsalze.

So ergab eine 1.32-proc. Lösung des schwerer löslichen, krystallinischen Brucinsalzes vom Schmp. 151° (in absolutem Alkohol)

$$[\alpha]_D = - 24.89^{\circ},$$

während das zweite Salz, welches nach dem vollständigen Trocknen bei 129° unscharf schmolz, in 1.32-proc. Lösung die Drehung

$$[\alpha]_D = - 13.98^{\circ}$$

zeigte.

Man sieht hieraus, dass das Brucin, welches in alkoholischer Lösung -85° dreht, durch die Salzbildung mit den isomeren Säuren sehr wesentlich und zwar verschieden stark in seiner Drehung beeinflusst wird — ein Einfluss, der doch wohl nur der Asymmetrie der beiden Säuremoleküle zugeschrieben werden kann.

Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, dass bei grösserer Concentration und in längeren Röhren sich bei den Säuren Activität nachweisen lässt.

Trotz der Inactivität der Säurelösungen und trotz des Mangels der hemiédrischen Flächen bei der zuletzt untersuchten Isozimmtsäure, zweifle ich, besonders auch auf Grund der Beobachtungen bei der Zimmtsäure, die in der folgenden Abhandlung mitgetheilt sind, nicht daran, dass die aus der Allozimmtsäure zu erhaltenden Zimmtsäuren entgegengesetzt räumliche Modificationen vorstellen und schlage vor, die Allozimmtsäure als *r*-Allozimmtsäure und die beiden Componenten als *d* resp. *l*-Allozimmtsäure zu bezeichnen.

Es ist mir endlich eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Geh.-Rath Liebermann meinen herzlichsten Dank abzustatten für die freundliche Ueberlassung so reichlicher Mengen des kostbaren allozimmtsäuren Anilins, wodurch der Fortgang der ohnehin so schwierigen Untersuchungen wesentlich gefördert wurde.

Strassburg i. Els., Chem. Institut von Erlenmeyer u. Kreutz.

600. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Trennung der Zimmtsäure in räumlich isomere Componenten.

(Eingeg. am 10. Oct. 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hatte ich angegeben, dass nach Versuchen von Bade, die vor etwa zwei Jahren ausgeführt wurden, die Zimmtsäure mit Brucin nur ein Salz ergiebt. Die Versuche waren in Benzollösung ausgeführt worden. Eine Wiederholung der Versuche ergab quantitativ ein Brucinsalz vom Schmp. $92-93^{\circ}$, welches, wie die Analyse zeigte, die Zusammensetzung $C_9H_8O_2$, $C_{23}H_{26}N_2O_4$ + C_6H_6 besitzt.

Da ich aber bei den vielen Spaltungsversuchen die Erfahrung gemacht habe, dass das Lösungsmittel, in welchem die Spaltung vorgenommen wird, oft von grosser Wichtigkeit ist, habe ich zusammen mit Hrn. Allen, so wie bei der Allozimmtsäure, die Brucinsalz-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2562 [1905].