

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].

bildung der gewöhnlichen Zimmtsäure in absolutem Alkohol vorgenommen.

Wie wir gefunden haben, giebt unter diesen Bedingungen die Zimmtsäure gleichfalls zwei in Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften ganz verschiedene Salze.

Trotzdem wir bei den einzelnen Versuchen, so weit dies möglich ist, die gleichen Bedingungen innegehalten haben, verliefen die Trennungen der Salze bei den verschiedenen Versuchen sehr verschieden von einander, ohne dass wir heute im Stande sind, einen Grund für diese Verschiedenheiten anzugeben¹⁾, wie überhaupt auf diesem absolut neuen Gebiete subtilster Isomerie uns eine Menge neuer ungewohnter Erscheinungen entgegentraten.

Ich beschränke mich heute auf die Mittheilung eines Versuches, bei welchem meiner Meinung nach die Trennung verhältnissmässig normal verlaufen ist.

2.96 g (1 Mol.-Gew.) Zimmtsäure wurden in 10 ccm absolutem Alkohol durch gelindes Erwärmen gelöst und diese Lösung mit einer Lösung von 7.88 g (1 Mol.-Gew.) Brucin in 35 ccm absolutem Alkohol vereinigt. Die Mischung bildet sofort eine ausserordentlich klebrige Flüssigkeit. Nach dem Verdunsten von ca. vier Fünfteln des Alkohols schieden sich ca. 6 g klare Tafeln vom Zersetzungspunkt 131° aus. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden 5.2 g Krystalle erhalten, welche sich bei 135° zersetzten, das heisst die Hälfte der Gesamtmenge von angewandter Zimmtsäure und Brucin (5.2 statt 5.42 g).

Die Mutterlauge von diesen Krystallen gab beim Verdunsten im Exsiccator ein dickes Gummi, welches ca. 4.8 g wog. Diese Menge wird noch vermehrt durch Vereinigung mit dem aus dem Waschalkohol der Krystalle zu erhaltenden Gummi und beträgt dann gleichfalls 5.2 g. Behandelt man dasselbe in der Kälte mit Aether, so erhält man schliesslich ein kleinkrystallinisches, weisses Pulver, welches sich nach dem Trocknen nicht sehr pünktlich bei 107° zersetzt.

Ein Versuch, dieses Salz aus Alkohol krystallisirt zu erhalten, gab nicht das gewünschte Resultat, vielmehr wurde wiederum eine gummiartige Masse erhalten.

Die qualitative Untersuchung beider Salze ergab, dass sie sowohl Brucin wie Zimmtsäure enthielten.

Bei einer anderen Trennung wurde dieses zweite Salz direct in seidenglänzenden Nadelchen erhalten. In anderen Fällen endlich wurde ein Salz, welches sich bei 111—113° zersetzt, beobachtet. Wie im

¹⁾ Anscheinend spielt hier die Temperatur eine wichtige Rolle.

Folgenden gezeigt, scheinen diese Salze vom Zersetzungspunkt 107° und 113° noch nicht ganz einheitlich zu sein.

Um zu zeigen, dass es sich hier um dieselbe Art der Isomerie handelt wie bei der Allozimmtsäure, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Zunächst wurden die Salze analysirt. Sie lieferten die für $C_9H_3O_2$, $C_{23}H_{26}N_2O_4$ verlangten Werthe. In zweiter Linie wurde die Polarisation gleichprocentiger Lösungen untersucht.

Verschiedene Drehungsversuche mit einprocentigen Lösungen des höher schmelzenden Salzes ergaben durchweg:

$$[\alpha]_D = 0,$$

während eine einprocentige Lösung des niedriger schmelzenden Salzes eine Drehung:

$$[\alpha]_D = -10.84^{\circ}$$

zeigte.

Eine 5.97-procentige Lösung des bei 135° schmelzenden Salzes dagegen zeigte sogar Rechtsdrehung:

$$[\alpha]_D = +8.82^{\circ}.$$

Eine gleichprocentige Lösung des anderen Salzes ergab direct nach der Herstellung starke Linksdrehung, die aber während der Beobachtung immer schwächer wurde, sodass sie nicht mehr abgelesen werden konnte. Nach dem Verdünnen dieser Lösung mit Alkohol auf ca. 1 pCt. wurde erhalten:

$$[\alpha]_D = -8.67^{\circ}.$$

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass auch hier die den Salzen zu Grunde liegenden Säuren einen wesentlichen und zwar verschiedenen Einfluss auf das Drehungsvermögen des Brucins ausüben. Alle Drehungsbestimmungen wurden in absolut-alkoholischer Lösung vorgenommen. In alkoholischer Lösung dreht Brucin $[\alpha]_D = -85^{\circ}$, während das höher schmelzende Salz rechts dreht. Alles deutet darauf hin, dass es sich hier um die Salze räumlich entgegengesetzter Säuren handeln muss.

Um dafür Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir die Salze zersetzt und die freien Säuren gewonnen. Dieselben waren äusserlich kaum verschieden von der Zimmtsäure. Die aus den Salzen vom Zersetzungspunkt 135° abgeschiedenen Säuren schmolzen jedoch stets bei 134° , während aus dem Salz vom Zersetzungspunkt 113° eine Säure vom Schmp. 133° und aus dem Salz vom Zersetzungspunkt 107° eine Säure vom Schmp. $132-133^{\circ}$ erhalten wurde. Vier- bis acht-procentige Lösungen der abgeschiedenen Säuren ergaben durchweg $[\alpha]_D = 0$, also genau wie bei den Allozimmtsäuren.

Es blieb daher als einzige Möglichkeit der Unterscheidung die Untersuchung der Krystalle. Zu diesem Zweck wurden vier Säureproben aus den Salzen der folgenden Schmelzpunkte:

1. Schmp. 135°, 2. Schmp. 113°, 3. Schmp. 135°, 4. Schmp. 107°, aus bei 60° siedendem Petroläther krystallisirt.

Bei allen Krystallisationen wurden Krystalle erhalten, welche einen hemiëdrischen Eindruck machten. Um dieses festzustellen und vor allem, um nachzuweisen, ob es sich um Rechts- und Links-Krystalle handelte, haben wir die vier Proben, bezeichnet als Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 , Hrn. Dr. Soellner übergeben. Derselbe theilte uns darüber Folgendes gütigst mit:

Die Untersuchung der vier Proben ergab das folgende Resultat.

Es scheint hier thatsächlich eine deutliche Enantiomorphie vorzuliegen. Am deutlichsten zeigen dieses die Proben in den Gläschen Z_1 und Z_3 , welche beide die gleiche einseitig linke Ausbildung der Flächen aufweisen. Die monoklinen Kryställchen sind dünntafelig nach dem Klinopinakoid $\infty P \infty$, das in der Holoëdrie die Symmetrieebene ist. Die übrigen, äusserst schmal ausgebildeten Flächen, die in der Holoëdrie zu beiden Seiten der dünnen Täfelchen auftreten mussten, treten hier bei Z_1 und Z_3 immer nur vorwiegend links auf, nur untergeordnet treten einzelne Flächen auch nach rückwärts geneigt auf. Es spricht also alles dafür, dass wir es hier mit einer deutlich links entwickelten Form zu thun haben.

Die andere rechte Form kommt in Z_1 und Z_2 nicht so deutlich zum Ausdruck. Die Kryställchen von Z_4 sind zwar sehr gut ausgebildet, zeigen aber meist die schmalen Flächen nach beiden Seiten. Nur die Fläche mP tritt nur nach oben geneigt auf, aber nicht nach rückwärts. Dieses ist also bei den Kryställchen Z_4 die einzige Fläche, welche auf einen etwaigen hemiëdrischen Charakter der Substanz hinweist. Die Kryställchen würden demnach die rechte Form darstellen. Etwas deutlicher kommt die rechte Form zum Ausdruck bei den Kryställchen in Z_2 , bei denen auch von den ∞P - und $P \infty$ -Flächen zuweilen einzelne nur rechts oder vorwiegend rechts auftreten. Es spricht also in der That alles dafür, dass wir es hier mit zwei enantiomorphen Formen zu thun haben, die also der sphenoidischen Klasse (monoklin-hemimorphen Klasse) des monoklinen Systems angehören würden, ebenso wie Rechts- und Links-Weinsäure.

Auf Grund des Mitgetheilten kann es kaum zweifelhaft sein, dass die gewöhnliche Zimmtsäure aus zwei enantiomorphen Modificationen besteht, die wie die activen Componenten racemischer Verbindungen sich weder von einander, noch von der Zimmtsäure selbst durch chemische Reactionen unterscheiden lassen, deren Verschiedenheit aber deutlich in die Erscheinung tritt in den Verbindungen mit dem einseitig asymmetrischen Brucin und in der enantiomorphen Ausbildung der Krystalle.

Die von mir früher mitgetheilten Anschauungen müssen also dahin erweitert werden, dass auch in der Zimmtsäure die vier Substituenten C_6H_5 , H, H, COOH räumlich um den Aethylenkern gruppirt sind. Ich nehme jedoch davon Abstand, heute schon in theoretische Erörterungen über diese neue und unerwartete Isomerie einzutreten.

So viel aber ist sicher, dass diese Isomerie nach den verschiedensten Richtungen interessante Perspectives eröffnet, welchen ich an der Hand des Experimentes folgen werde.

Die Untersuchung einer Reihe anderer ungesättigter Säuren ist bereits in Angriff genommen worden, und ebenso soll, sobald das Material an getrennten Zimmtsäuren hinreicht, mit Hülfe derselben versucht werden, racemische Basen in optisch active Componenten zu trennen.

Endlich sei mitgetheilt, dass wir auch das Brucinsalz der Erlenmeyer'schen Isozimmtsäure in alkoholischer Lösung dargestellt haben. Dasselbe wird als ein farbloser Syrup erhalten, der schliesslich zu einer gelatineartigen Masse austrocknet. Bei der Analyse wurden die berechneten Werthe gefunden. Die aus dem Salz abgeschiedene Säure war ein Gemisch von Isozimmtsäure und Allozimmtsäure, welche letztere sich ja so sehr leicht aus der Isozimmtsäure bildet.

Die ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

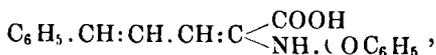
Strassburg i. E., Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

601. E. Erlenmeyer jun. und Ad. Kreutz: Ueber die Bildung der 1.2-Hydrocinnamyliden-malonsäure und der 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure.

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

Die Mittheilung von C. N. Riiber¹⁾: »Ueber die Bildung isomerer Hydrocinnamyliden-essigsäuren« im vorletzten Hefte dieser Berichte veranlasst uns, schon heute auf Versuche einzugehen, welche wir bereits vor längerer Zeit begonnen haben, deren vollständiger Abschluss indess noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird.

Als wir zusammen mit Hrn. Mitscherlich die früher von Erlenmeyer und Matter²⁾ bei der Condensation von Zimmtaldehyd und Hippursäure erhaltene Säure der Constitution:



welche bei 232° schmilzt, in Alkali gelöst der Reduction mit Aluminium-Amalgam und Wasser unterworfen, erhielten wir eine in farb-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2742 [1905]. ²⁾ Ann. d. Chem. 337, 274 [1864].