

mit einer verdünnten, schwach sauren Ferrichloridlösung erzeugen, werden dann die Aldehydzucker nachgewiesen.

Bei der Nachprüfung erkannten wir diese Probe als sehr werthvoll, wenn es darauf ankommt, einen Zucker, der rein vorliegt, als einfachen Aldehydzucker zu identificiren. Indess empfiehlt Berg die erwähnte Reaction auch als eine Probe auf die Reinheit der Ketosen. In dieser Hinsicht können wir ihm nicht beistimmen, denn auch mit allerreinster, schön krystallisirter Lävulose, sowie mit reiner Dextrose, wird eine allerdings sehr viel schwächere, aber doch noch deutliche Gelbfärbung erhalten. Dieses Resultat kann nicht überraschen, wenn man erwägt, dass gerade die Eisenchloridlösung ein ganz allgemeines Reagens auf alle hydroxylhaltigen Substanzen ist<sup>1)</sup>, und ferner berücksichtigt, dass zwar die Oxysäuren eine relativ viel stärkere Gelbfärbung geben, dass aber die Kohlenhydrate selbst immerhin auch eine gewisse Gelbfärbung erzeugen.

Im allgemeinen wird man sich also bei der Prüfung der Zuckerarten auf Reinheit niemals auf die bis jetzt bekannten Farbenreactionen verlassen dürfen.

#### 51. E. Erlenmeyer jun.: Ueber räumlich isomere Zimmtsäuren.

(Eingeg. am 30. December 1905; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels).

In meiner ersten Mittheilung<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass die synthetische Zimmtsäure mit Brucin in Benzollösung quantitativ ein Salz der Zusammensetzung  $C_9H_8O_2$ ,  $C_{23}H_{26}N_2O_4 + C_6H_6$  giebt, welches frisch dargestellt bei 92–93° schmilzt, während in alkoholischer Lösung drei Salze erhalten wurden von den Schmp. 135°, 113° und 107°.

Nachdem nun in Gemeinschaft mit den HHrn. Allen und Barkow eine genügend grosse Anzahl von Versuchen durchgeführt ist, will ich zur Ergänzung des früher Mitgetheilten heute weitere Angaben über die gewonnenen Resultate folgen lassen.

Wie l. c. erwähnt, verlaufen unter scheinbar gleichen Bedingungen die Trennungen sehr verschieden, und es war sehr wahrscheinlich, dass dabei die Temperatur eine wichtige Rolle spiele. Wenn es auch öfter gelang, zu gleichen Theilen die in ihren Eigenschaften sehr verschiedenen Salze von den Schmp. 135° und 107° zu erhalten, so wurde

<sup>1)</sup> Landwehr, diese Berichte 19, 2726 [1886].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 3499 [1905].

doch häufig neben diesen beiden Salzen ein drittes Salz vom Schmp. 113° beobachtet, welches nach Löslichkeit und Krystallisationsvermögen unzweifelhaft von den beiden anderen Salzen verschieden war.

Mehrere Male ereignete es sich, dass sich dieses bei 113° schmelzende Salz zwischen zwei Fractionen vom Schmp. 135° abschied, und kurze Zeit nach meiner ersten Mittheilung, als die Temperatur sehr gefallen war, wurde bei drei Versuchen dieses Salz vom Schmp. 113° ganz allein erhalten. In diesen Fällen erwies sich die Mutterlauge dünnflüssig, während sie in den Fällen, wo sich zuerst Salz vom Schmp. 135° abgeschieden hatte, dickflüssig und klebrig war.

Nach diesen Beobachtungen war es wahrscheinlich, dass das Salz vom Schmp. 113° das halbracemische Salz der synthetischen Zimmtsäuren mit Brucin vorstellt. Ist die Abscheidung dieses Salzes von einer bestimmten, tiefer liegenden Temperatur abhängig, so wird es verständlich, dass sich dasselbe, wenn während der Krystallisation die Temperatur vorübergehend sinkt, zwischen zwei Fractionen vom Schmp. 135° abscheiden kann.

Dieses bei 113° schmelzende Salz lässt sich meistens unverändert aus Alkohol krystallisiren und wird leicht in grossen, messbaren Krystallen erhalten. Einige Male jedoch wurde nach erneuter Lösung als erste Abscheidung Salz vom Schmp. 135° erhalten, darauf erfolgte eine grössere Fraction vom Schmp. 113°, und aus der Mutterlauge wurde eine dem Salz vom Schmp. 135° entsprechende Menge des Salzes vom Schmp. 107° erhalten.

Die aus dem Salz vom Schmp. 113° freigemachte Säure zeigte alle Eigenschaften der synthetischen Zimmtsäure und gab mit Brucin in alkoholischer Lösung alle drei Salze.

Während eine 1-procentige Lösung des Salzes vom Schmp. 135° in Alkohol inactiv ist, drehen in gleicher Concentration und unter sonst gleichen Bedingungen die Lösungen des Salzes vom Schmp. 113°  $[\alpha]_D - 12.5^\circ$ .

Um das Salz vom Schmp. 135° zu erhalten, geht man, wie ich kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt habe, am besten von der aus Storax dargestellten Säure aus. Dieselbe giebt quantitativ dieses Salz. Zum Unterschied von der synthetischen Säure ist die Lösung von Storax-Zimmtsäure und Brucin in Alkohol kaum klebrig.

Wie bereits mitgetheilt, schmilzt die diesem Salze zu Grunde liegende Säure, neben synthetischer Zimmtsäure am gleichen Thermometer beobachtet, deutlich höher als die synthetische Säure, und zwar wurde der Schmelzpunkt zwischen 134° und 135° liegend gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3891 [1905].

Nach der krystallographischen Untersuchung, die Hr. Allen im hiesigen mineralogischen Institut ausgeführt hat, sind die Krystalle der Storax-Zimmtsäure identisch mit den Krystallen der Zimmtsäure, welche aus dem mit synthetischer Zimmtsäure erhaltenen Salz vom Schmp. 135° dargestellt war.

Doch nicht nur im Schmelzpunkt und bei der Salzbildung mit Brucin zeigen sich die Unterschiede zwischen der synthetischen und der natürlichen Säure, sondern ganz besonders deutlich treten dieselben bei der Krystallisation der beiden Säuren aus Aether oder Alkohol hervor. Die Storax-Zimmtsäure verhält sich bei der Krystallisation wie eine einheitliche Substanz, und es ist leicht, centimetergrosse, dicke Tafeln zu erhalten. Ganz anders dagegen die synthetische Zimmtsäure. Eine Lösung derselben in Aether oder Alkohol steigt beim Verdunsten an den Wänden des Gefässes bis zum Rand empor, an welchem sich dann dicke, blumenkohlartige Krusten absetzen, während sich am Boden des Gefässes sehr dünne, längliche Blättchen absetzen, die sich zur Messung nicht eignen.

Dieser Unterschied in der Krystallisation zwischen synthetischer Zimmtsäure und Storax-Zimmtsäure ist so in die Augen springend, dass ich vermuthete, derselbe müsse den Fabrikanten beider Säuren bekannt sein. Ich wendete mich daher mit einer diesbezüglichen Anfrage an die Firma Kahlbaum, welche die Storax-Zimmtsäure in grossen Krystallen in den Handel bringt und erhielt darauf von der Firma C. A. F. Kahlbaum die folgende Antwort:

»Auf Ihre geehrte Zuschrift vom 16. d. theile ich Ihnen hierdurch gerne mit, dass mir der grosse Unterschied in der Krystallform zwischen synthetischer Zimmtsäure und solcher aus Storax seit langen Jahren bekannt ist, und zwar so lange, wie ich diese Säuren herstelle.«

Bei den verschiedenen Krystallisationen der beiden Säuren machte es den Eindruck, als ob die synthetische Säure in absolutem Alkohol leichter löslich sei als die Storax-Säure. Eine vorläufige Löslichkeitsbestimmung ergab bei gewöhnlicher Temperatur für die Storax-Säure 12.72 g in 100 ccm Lösung, für die synthetische Säure 13.88 g in 100 ccm Lösung.

Diese Beobachtung, sowie die Erfahrungen, welche bei der fractionirten Krystallisation der synthetischen Zimmtsäure gemacht wurden, machen es sehr wahrscheinlich, dass es gelingt, die synthetische Zimmtsäure durch Krystallisation in ihre Componenten zu zerlegen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange, und ich hoffe, bald darüber berichten zu können.

In meiner letzten Mittheilung habe ich die Abhandlung von Simon<sup>1)</sup> erwähnt, in welcher zwei verschiedene Zimmtsäuren aufge-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 31, 265 [1839].

führt sind, und sprach die Vermuthung aus, dass die aus Styracin durch Verseifung mit Natronlauge erhaltene Zimmtsäure racemische d. i. synthetische Zimmtsäure sei.

Zur Prüfung dieser Frage habe ich zusammen mit Hrn. Barkow Kahlbaum'sche Storax-Zimmtsäure 10 Stunden mit starker Natronlauge im Kupferkolben gekocht. Die freigemachte Säure zeigte sich verändert, bei der Krystallisation verhielt sie sich wie synthetische Zimmtsäure, und mit Brucin wurde zum Unterschied von der Storax-Zimmtsäure das in einprocentiger Lösung um  $12.5^{\circ}$  nach links drehende Salz vom Schmp.  $113^{\circ}$  erhalten.

Es ergibt sich daraus, dass sich die Storax-Säure thatsächlich durch Natronlauge in synthetische Zimmtsäure umwandeln lässt. Das dritte Brucinsalz endlich, vom Schmp.  $107^{\circ}$ , wird nur aus synthetischer Zimmtsäure erhalten; es entsteht immer dann, wenn sich vorher das Salz vom Schmp.  $135^{\circ}$  abgeschieden hat, und zwar in der gleichen Menge wie dieses. Es findet sich in der letzten Mutterlauge und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels entweder als Gummi oder als strahlig-krystallinischer Kuchen zurück. Aus Alkohol lässt es sich nicht so wie die anderen Salze krystallisiren, wohl aber werden aus einem Gemisch von Alkohol und Aether messbare Krystalle erhalten, welche bei  $107^{\circ}$  schmelzen und deren einprocentige Lösung ca.  $8^{\circ}$  nach links dreht.

Die daraus dargestellte Zimmtsäure ergab bei der Rückverwandlung in's Brucinsalz wieder das Salz vom Schmp.  $107^{\circ}$ . Der Schmelzpunkt der Säure wurde aber etwas tiefer, als der der synthetischen Zimmtsäure gefunden; auch scheint es, als ob sich die Säure durch ihre Löslichkeit von den anderen beiden Säuren unterscheidet. Diese beiden letzten Angaben sollen indessen noch öfter geprüft werden.

Von den Salzen sowohl, als den Säuren wurden messbare Krystalle gezogen, welche einer genauen krystallographischen Untersuchung unterworfen werden sollen.

Ein ganz anderes Bild erhält man nun, wenn man die synthetische Zimmtsäure in Benzollösung mit Brucin verbindet. Die Gesamtmenge der angewandten Substanzen scheidet sich in Form eines einheitlichen Salzes vom Schmp.  $92-93^{\circ}$  ab, welches ein Molekül Krystallbenzol enthält.

Es war nun von Interesse zu prüfen, wie sich die drei bei der Trennung in Alkohol erhaltenen Brucinsalze bei der Krystallisation aus Benzol verhielten. Es ergab sich dabei die überaus merkwürdige Thatsache, dass alle drei Salze aus dem Benzol in schönen Krystallen herauskamen, die sich weder äusserlich, noch durch den Schmelzpunkt unterscheiden liessen. Sie schmelzen alle bei  $92-93^{\circ}$ .

Der Unterschied der drei Salze tritt aber sofort wieder in die Erscheinung, wenn man im Trockenschrank bei 70–80° das Krystallbenzol verjagt. Dabei schmilzt das aus dem Salz vom Schmp. 107° erhaltene Salz zu einem Glas zusammen, welches wieder bei 107° schmilzt, während das Salz, welches aus dem Salz vom Schmp. 135° erhalten worden war, verwittert, ohne zu schmelzen. Das getrocknete Salz schmilzt wieder bei 135°. Endlich das Salz vom Schmp. 113° bleibt zum grössten Theil fest, und nur an einzelnen Stellen schmilzt es glasig zusammen. Auch bei diesem Salz wird nach dem Trocknen wieder der Schmp. 113° erhalten. Alle drei Salze verloren die für ein Molekül Benzol berechnete Gewichtsmenge.

Die Erscheinung, dass die Verschiedenheit der Salze durch Aufnahme eines Krystallisationsmittels verwischt wird, wurde auch bei den beiden aus der Allozimmtsäure entstehenden Brucinsalzen beobachtet, welche aus Wasser in grossen, tafelförmigen Krystallen mit Krystallwasser herauskommen, welche weder durch Schmelzpunkt, noch durch die Form unterschieden werden können.

Es liegt auf der Hand, dass diese Eigenthümlichkeit die Ausführung der Trennung in bestimmten Lösungsmitteln direct verhindern kann.

#### Trennung der synthetischen Zimmtsäure mit *d*- und *l*-Isodiphenyloxäthylamin.

Die Trennung der synthetischen Zimmtsäure mit den beiden activen Isodiphenyloxäthylaminbasen wurde gleichfalls in absolut-alkoholischer Lösung vorgenommen. Man erhält in beiden Fällen in feinen Nadeln krystallisirte Salze, welche zunächst einen sehr wechselnden Schmelzpunkt zeigen. Der wechselnde Schmelzpunkt ist dadurch bedingt, dass die Salze mit Krystallalkohol krystallisiren und sehr rasch verwittern, wodurch dann jedesmal der Schmelzpunkt verändert wird. Es gelang schliesslich, durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol zwei Fractionen zu erhalten, welche ihre Eigenschaften nicht mehr änderten. Die schwerer lösliche Fraction aus der Linksbasis schmolz nach dem Trocknen bei 136–137° und ergab in einprocentiger Lösung im 2 dem-Rohr:

$$[\alpha]_D = -63.5^\circ.$$

Das leichter lösliche Salz schmilzt nach dem Trocknen bei 128° und ergab in gleicher Concentration:

$$[\alpha]_D = -46.5^\circ.$$

In derselben Weise wurden auch mit der Rechtsbasis zwei Salze vom Schmp. 128° resp. 136° erhalten, welche annähernd um dieselben Winkel nach rechts drehten.

Da nun die Storax-Zimmtsäure die eine Componente der synthetischen Zimmtsäure vorstellt, so sollte es umgekehrt mit ihr gelingen, die racemische Isodiphenyloxäthylaminbase in ihre optisch-activen Componenten zu spalten, wenn anders nicht durch die Bildung eines halbracemischen Salzes die Trennung verhindert wird.

Um uns nun von der Möglichkeit der Trennung vorher zu überzeugen, haben wir in erster Linie die Storax-Zimmtsäure sowohl mit der Rechts- als mit der Links-Base vereinigt.

Dabei war in beiden Fällen nur ein Salz zu erwarten; das eine sollte etwa  $63^{\circ}$  nach der einen Seite drehen und getrocknet bei  $136^{\circ}$  schmelzen, das andere dagegen etwa  $46^{\circ}$  nach der anderen Seite drehen und getrocknet bei  $128^{\circ}$  schmelzen.

Da nun die Storax-Zimmtsäure mit Brucin das Salz bildet, welches in 1-proc. Lösung 0 dreht, in 5-proc. Lösung rechts, so scheint diese Säure, trotz der Linkshemiëdrie, in den Salzen die Drehung nach rechts zu befördern, ebenso wie die rechts-hemiëdrische Componente der Allozimmtsäure im Salz mit Brucin die Drehung nach links verstärkt. Man konnte daher erwarten, dass auch bei den Salzen der Storax-Zimmtsäure mit den activen Isodiphenyloxäthylaminbasen sich ein Einfluss im gleichen Sinne geltend machte.

Unter dieser Voraussetzung sollte die Storax-Zimmtsäure mit der Rechtsbase das etwa  $+63^{\circ}$  drehende Salz vom Schmp.  $136^{\circ}$  ergeben, während mit der Linksbasis ein etwa  $-46^{\circ}$  drehendes Salz vom Schmp.  $128^{\circ}$  entstehen sollte.

#### Links-Isodiphenyloxäthylamin und Storax-Zimmtsäure.

1.07 g Base und 0.74 g Säure wurden in 4 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst. Beim Reiben mit dem Glasstab schied sich ein einheitliches Salz ab, welches lufttrocken bei  $75-80^{\circ}$  schmolz; nach dem Trocknen bei  $80^{\circ}$  zeigte es den Schmp.  $128^{\circ}$ . Es bildete sich quantitativ nur dies eine Salz.

Dasselbe enthält 2 Moleküle Krystallalkohol. Die einprocentige Lösung des getrockneten Salzes drehte

$$[\alpha]_D = -44.4^{\circ}.$$

#### Rechts-Isodiphenyloxäthylamin und Storax-Zimmtsäure.

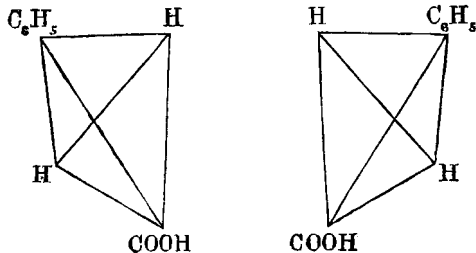
Die Rechtsbase, in denselben Mengenverhältnissen mit der Storax-Zimmtsäure zusammengebracht, gab quantitativ ein Salz, welches bei  $130-132^{\circ}$  schmolz, beim Trocknen bei  $80^{\circ}$  ein Molekül Krystallalkohol verlor und dann den Schmp.  $136^{\circ}$  zeigte. Eine einprocentige Lösung des getrockneten Salzes drehte:

$$[\alpha]_D = +64^{\circ}.$$

Auf Grund dieser Beobachtungen sind die bei der Trennung des *r* Isodiphenyloxäthylamins mit Storax-Zimmtsäure zu erwartenden Salze unzweifelhaft verschieden, und es wird sich nur darum handeln, ein für die Trennung geeignetes Lösungsmittel zu finden.

Die Trennungsversuche sollen sobald wie möglich in Angriff genommen werden.

Nach diesen Mittheilungen wird wohl Niemand mehr daran zweifeln, dass es sich hier um eine vollständig neue Art räumlicher Isomerie handelt, welche zwar in vieler Hinsicht eine gewisse Aehnlichkeit mit der Isomerie bei Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen aufweist, die sich aber andererseits doch sehr wesentlich von letzterer Isomerie unterscheidet, indem hier die Asymmetrie des Moleküls nicht abhängig ist von der entgegengesetzt räumlichen Anordnung von vier verschiedenen Gruppen auf den Ecken eines vollkommen symmetrischen Tetraeders; vielmehr hat man hier zwei gleiche und zwei verschiedene Gruppen auf den Ecken eines nicht symmetrischen, langgestreckten Tetraeders, dessen Kern durch die vierwerthige Gruppe  $>C:C<$  gebildet ist, vertheilt anzunehmen.



Diese Verschiedenheit in der Ursache der Asymmetrie macht es auch leicht verständlich, dass derart asymmetrische Moleküle für sich allein die Ebene des polarisirten Lichtes nicht mehr drehen.

Wenn man daher wohl stets aus dem optischen Drehungsvermögen einerseits und der Hemiëdrie andererseits auf den asymmetrischen Bau, sei es des Krystallmoleküls oder des chemischen Moleküls, zurückschliessen darf, so scheint es, als ob weder die Hemiëdrie noch die optische Activität, noch beide gleichzeitig eine unbedingte Folge der Asymmetrie des Moleküls sei; wohl aber muss die Asymmetrie eines Moleküls in die Erscheinung treten, wenn man dasselbe mit entgegengesetzt-asymmetrischen Körpern verbindet, indem dabei nicht congruente und daher identische Moleküle entstehen können, sondern die entstehenden Moleküle verschieden sein müssen.

Der Umstand, dass in der Pflanze nur die eine Componente der Allozimmtsäure und die eine Componente der Zimmtsäure vorkommen,

machen es sehr wahrscheinlich, dass diese Isomerie auch im Haushalt der Natur eine wichtige Rolle spielt.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

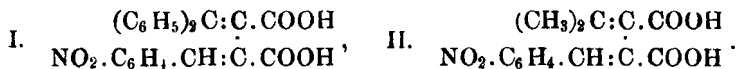
Strassburg i. Els., Chem. Institut von Erlenmeyer und Krenz.

## 52. Hans Stobbe: Nitrophenyl-dimethylfulgensäuren und ihre gelben Fulgide. (14. Abhandlung über Butadienverbindungen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 12. Januar 1906.)

In der 12. Abhandlung über Butadienverbindungen<sup>1)</sup> berichteten Stobbe und Küllenberg über die drei gelben *o*-, *m*- und *p*-Nitrotriphenylfulgensäuren (I) und die zugehörigen rothen Fulgide. Um zu erfahren, welche Farbänderung der Ersatz von zwei Phenylen durch zwei Methylgruppen hervorrufen würde, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Karl Leuner die den obigen Verbindungen entsprechenden  $\alpha$ -Nitrophenyl- $\delta,\delta$ -dimethylfulgensäuren (II) und ihre Fulgide dargestellt.



Wir condensirten zu diesem Zwecke die drei Nitrobenzaldehyde mit Dimethylitaconsäureester. Die Reactionen verliefen im allgemeinen glatt ohne Bildung von Nebenproducten, ebenso wie die ganz analogen Synthesen der nitrirten Triphenylfulgensäuren.

Die Farbe der neu gewonnenen Säuren ist weiss bis hellgelb, die ihrer Baryumsalze weiss bis hell-grüngelb. Durch Einwirkung von Acetylchlorid werden die Säuren in ihre gut krystallisirenden, gelben Fulgide umgewandelt.

Unsere Aufgabe war, die verschiedenen Farbtöne der drei isomeren Nitrophenyldimethylfulgensäuren und ihrer Derivate übersichtlich zusammenzustellen, die Isomeren zunächst unter sich, dann aber auch mit den Derivaten der Nitrophenylfulgensäuren und schliesslich auch mit den nicht nitrirten Monoaryl- und Triaryl-Verbindungen zu vergleichen. Hierzu möge die folgende Tabelle dienen. Wir finden darin in der ersten Spalte die Namen und Formeln der Fulgensäuren, in der zweiten bis vierten Spalte die Körperfarben der Säuren, der

<sup>1)</sup> Die vorausgegangenen 13 Abhandlungen: Diese Berichte 37, 2232, 2236, 2240, 2465, 2656, 2662 [1904]; 38, 3673, 3682, 3893, 3897, 4075, 4081, 4087 [1905].