

91. E. Erlenmeyer jun., C. Barkow und O. Herz: Über isomere Zimtsäuren.

(Eingegangen am 29. November 1906.)

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß, abweichend von den bisherigen Anschauungen nicht zwei, sondern mindestens sechs verschiedene Zimtsäuren existieren. Von diesen sind fünf einer eingehenden kristallographischen Messung unterworfen worden, so daß man dadurch in der Lage ist, die verschiedenen Modifikationen schon allein durch die Form von einander zu unterscheiden. Außerdem zeigen die Säuren aber auch verschiedene Schmelzpunkte und vollständig verschiedene Löslichkeitsverhältnisse.

Es sind dies:

I. Isozimtsäure von Erlenmeyer sen., Schmp. 37—38°. Dieselbe wird erhalten 1. bei der Reduktion der α -Bromalloyzimtsäure mit Zinkstaub und Alkohol; 2. aus Alloyzimtsäure durch Umlagerung mit alkoholischem Bromzink oder mit Mineralsäuren; 3. nach Michael auch aus der β -Bromalloyzimtsäure. Krystalle der nach Methode 1 und 2 dargestellten Säuren wurden früher von Haushofer, neuerdings von Söllner gemessen. Ein nach Methode 1 dargestelltes Präparat, welches an Hrn. Geh. Rat Liebermann gesandt worden war, wurde auf dessen Veranlassung hin von Hrn. Dr. Fock gemessen und identisch gefunden mit der von Haushofer gemessenen Isozimtsäure.

II. Alloyzimtsäure von Liebermann, Schmp. 68°. Darstellbar 1. aus Cocablättern; 2. aus Erlenmeyers Isozimtsäure durch Behandlung mit Anilin; 3. aus α - und β -Bromalloyzimtsäure durch Reduktion; 4. aus Benzalmalonsäure durch Erhitzen (neben Zimtsäure); 5. aus Liebermanns Isozimtsäure durch Umlagerung. Krystalle gemessen von Fock.

III. Isozimtsäure von Liebermann, Schmp. 59°. Zuerst aus der Cocapflanze gewonnen, desgleichen auch aus Storax. Neuerdings wurde dieselbe Säure erhalten aus dem schwer löslichen, gut kristallisierten Brucinsalz vom Schmp. 151°, welches sich beim Zusammenbringen von wasserfreiem Brucin und Alloyzimtsäure in absolutem Alkohol zuerst abscheidet. Die zuerst von Liebermann erhaltene natürliche Säure wurde von Fock gemessen. Die von Erlenmeyer und Allen erhaltene Säure wurde zuerst von Söllner gemessen; diese Messungen wurden später durch Fock bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1570 [1906].

IV. α -Zimtsäure, Schmp. 134—135°, käufliche Säure aus Storax. Die großen, aus Äther erhaltenen Krystalle wurden von Fock gemessen.

V. β -Zimtsäure, Schmp. 132—133°, aus der vorigen Säure durch Umlagerung gewonnen. Die aus Äther erhaltenen Krystalle wurden von Fock gemessen.

Auf Grund des Mitgetheilten kann an der realen Existenz dieser fünf verschiedenen Zimtsäuren nicht gezweifelt werden. Zu diesen fünf genau untersuchten Säuren kommen noch weiter:

VI. Isozimtsäure von Erlenmeyer jun. und Allen, Schmp. 59°, erhalten aus dem zweiten, leichter löslichen, amorphen Brucinsalz, welches sich bei der Vereinigung von wasserfreiem Brucin und Allozimtsäure in absolutem Alkohol neben dem erwähnten krystallisierten Salz vom Schmp. 151° bildet. Krystalle gemessen von Söllner und Fock. Krystallform gleich mit Säure III, Verschiedenheiten in der Ausbildung.

VII. Bei der Zersetzung einer Probe des krystallinischen Salzes vom Schmp. 151° und des dazu gehörigen amorphen Salzes aus Allozimtsäure wurden neben Krystallen der Säure III resp. VI Krystalle erhalten, welche nach der Untersuchung des Hrn. Dr. Fock dem triklinen System angehören.

Endlich haben wir auf die wesentlich verschiedene Art der Krystallisation der Storaxzimtsäure einerseits und der synthetischen Zimtsäure andererseits hingewiesen, eine Beobachtung, welche schon lange vor uns von der Firma C. A. F. Kahlbaum gemacht worden war. Die natürliche Zimtsäure krystallisiert aus Äther in zentimetergroßen, wohl ausgebildeten Tafeln, während die synthetische Säure unter den gleichen Bedingungen stets nur äußerst dünne, schlank umgrenzte Lamellen ergibt. Die Löslichkeit beider Säuren ist verschieden. Wir wiesen bereits darauf hin, daß man durch fraktionierte Krystallisation aus der reinen, synthetischen Säure zu Krystallen von der Ausbildung der Storaxsäure gelangen kann, und es handelte sich daher nur noch darum, festzustellen, durch welche Beimengung das verschiedene Verhalten der Storaxsäure und der synthetischen Säure bedingt sei.

Von all den bisher gewonnenen Ergebnissen ist unstrittig von der größten Tragweite die Tatsache, daß die Allozimtsäure mit Brucin kein selbständiges Salz bildet, aus welchem die Allozimtsäure wieder regeneriert werden kann, daß dieselbe vielmehr bei der Vereinigung mit Brucin in absolut-alkoholischer Lösung als solche verschwindet und dafür zwei in Löslichkeit, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen verschiedene Salze auftreten, aus denen dann die Isozimtsäuren III und VI erhalten werden.

Auf diesem Wege gelingt es leicht, die vorher von Liebermann nur aus natürlichen Quellen erhaltene Isozimtsäure künstlich aus Allozimtsäure darzustellen.

Daß die Verhältnisse bei der Zimtsäure anders liegen als bei der Allosäure, darauf haben wir bereits in unserer letzten Mitteilung hingewiesen.

Es fragt sich nun, welche Rolle spielt bei diesem Verhalten der Allozimtsäure das asymmetrisch gebaute Brucin.

Bisher hatten wir für die bei der Allozimtsäure gemachten Beobachtungen allein die nächstliegende Hypothese ins Auge gefaßt, welche besagt: Die Allozimtsäure ist gleichsam eine racemische Verbindung von den zwei Isozimtsäuren III und VI, welche wie die Komponenten der wirklich racemischen Verbindungen kristallographisch gleich sind, bis auf etwa auftretende hemiedrische Flächen. Diese Hypothese wurde noch besonders gestützt durch die von Söllner bei der Isozimtsäure III wahrscheinlich gemachte Hemiedrie und durch den Umstand, daß die Liebermannsche Isozimtsäure nur aus natürlichen Quellen erhalten worden war.

Nachdem aber bei einer Operation, wenn auch nur in geringer Menge, eine bei 80° schmelzende triklone Säure beobachtet worden war, mußte man auch an die Möglichkeit der Umwandlung der Allozimtsäure in isomere Säuren durch die Wirkung des Brucins denken.

Wir waren uns wohl bewußt, daß mit unseren bisherigen Beobachtungen die Frage nach der hier vorliegenden eigenartigen Isomerie noch lange nicht erledigt war, daß vielmehr die sämtlichen Versuche, deren Gelingen an sehr subtile Bedingungen geknüpft ist, noch des öfteren wiederholt werden müßten.

Bereits im Februar des letzten Jahres hatte uns Hr. Geh. Rat Liebermann zu diesem Zwecke auf unsere Bitte hin in liebenswürdigster Weise 15 g allozimtsaures Anilin zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm unseren besten Dank aussprechen. Aus äußeren Gründen konnten wir diese Untersuchung erst Mitte September in Angriff nehmen.

Diese neueren Versuche zeigen nun, daß die früher mit Allen gemachte Beobachtung richtig ist, daß nämlich die Allozimtsäure bei der Salzbildung mit Brucin verschwindet und dabei zwei Salze von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Eigenschaften, auch verschiedenem Drehungsvermögen entstehen, aus welchen die als Isozimtsäure III und VI bezeichneten Säuren abgeschieden werden. Darüber hinaus fanden wir, daß unter bestimmten Bedingungen Verwandlungen der Salze sehr wahrscheinlich sind, und vor allem, daß beim Freimachen der Säuren ebenfalls Verwandlungen stattfinden können, so daß dadurch die Aufgabe, auf diesem Gebiete volle Klarheit zu erhalten, wesentlich erschwert wird.

Bei den früheren Versuchen mit Allen wurden 2.6 g Brucin in 30 ccm absolutem Alkohol durch Erwärmen gelöst und die Lösung mit einer Lösung von 1 g Allozimsäure in 5 ccm absoluten Alkohols vereinigt und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum auf ca. ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingengt. Dabei schieden sich 1.75 g Krystalle ab; die Mutterlauge ergab einen dicken Sirup, welcher schließlich amorph fest wurde.

Etwas abweichend von dieser Vorschrift verfahren wir bei unseren neueren Versuchen wie folgt:

Je 1.0 g Allozimsäure und 2.66 g wasserfreies Brucin (das Präparat war auf unseren Wunsch von der Firma Merck dargestellt worden; durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns, daß dasselbe beim Trocknen kein Wasser mehr verlor), wurden unter gelindem Erwärmen in 10 ccm absoluten Alkohols gelöst und im Vakuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Genau wie früher schied sich zuerst das schön krystallisierte Brucinsalz vom Schmp. 151° ab. Die charakteristischen Krystalle wurden inzwischen von Hrn. Dr. Fock gemessen.

Allozimsaures Brucin, Schmp. 151°.

Tetragonal, trapezoedrisch, hemiedrisch?

$$a : c = 1 : 1.7627.$$

Beobachte Formen: $p = \{111\}$ und $o = \{223\}$.

Die trüben Krystalle sind bis zu 4 mm groß und regelmäßig zu Drusen verwachsen. Von den beiden angegebenen Formen tritt $p \{111\}$ meist allein auf; $o \{223\}$ wurde nur an wenigen Individuen mit vereinzelt Flächen von minimaler Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 82^\circ 2'$		—
$p : p = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 43^\circ 36'$		43° 43'
$p : o = (11) : (223) = 9^\circ 2'$		9° 10'

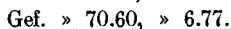
Spaltbarkeit deutlich nach der Basis $\{001\}$.

Eine Platte nach der Basis zeigte die etwas gestörte Interferenzfigur der einachsigen Krystalle.

Doppelbrechung negativ.

Die wahrscheinlich vorhandene Zirkularpolarisation konnte bei der Unvollkommenheit des Materials nicht mit Sicherheit konstatiert werden.

Das Salz ist alkoholfrei. Die Analyse des Hrn. Allen hatte ergeben:



Die Titration ergab bei Anwendung von 1. 0.5 g Salz 0.135 g Zimtsäure, ber. 0.136 g; 2. 0.2551 g Salz 0.066 g Zimtsäure, ber. 0.069 g.

Nachdem eine weitere Krystallisation nicht mehr erfolgte, wurde die Mutterlauge im Vakuum vollständig eingedampft. Wie früher beschrieben, erhält man so zunächst einen Sirup, welcher dann amorph fest wird.

Nachdem das krystallisierte Salz Säure und Base im Verhältnis von 1:1 enthält, muß auf Grund der angewandten Mengen das rückständige Salz gleichfalls Säure und Base im Verhältnis 1:1 enthalten. Daß das leichter lösliche Salz wirklich diese Zusammensetzung zeigt, ergibt die Analyse des Hrn. Allen.

$C_9H_8O_2 \cdot C_{23}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 70.85, H 6.27.

Gef. » 70.64, » 6.71.

Die Titration ergab dieser Zusammensetzung entsprechend bei Anwendung von 0.5213 g Salz 0.142 g Zimtsäure, ber. 0.142 g.

Die Polarisation der beiden Salze in gleichprozentiger Lösung ergab

für das krystallinische Salz — 16'
für das amorphe Salz — 6'.

Während bei den mit Allen ausgeführten Versuchen die beiden Salze meist in annähernd gleichen Mengen erhalten worden waren, fanden wir, daß die Mengen der beiden Salze wechseln, was offenbar mit der Verwandlung des einen Salzes in das andere zusammenhängt.

Nach Versuchen, die in Gemeinschaft mit Hrn. Herz ausgeführt wurden, kann man bei den Brucinsalzen der α -Bromalloyzimtsäure die allmähliche Umwandlung der Salze sehr gut beobachten.

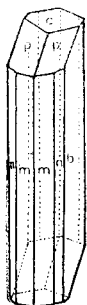
Zur Gewinnung der den beiden, aus der Alloyzimtsäure gewonnenen Salze zu Grunde liegenden Säure wurden dieselben mit wenig sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die frei gemachten Säuren am besten gleich mit niedrig siedendem Petroläther aufgenommen und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen.

Die aus dem krystallinischen Salz vom Schmp. 151° freigemachte Säure schied sich in schönen Krystallen ab, die, wie früher angegeben, bei 58—59° schmolzen. Die hintereinander herauskommenden Krystallisationen wurden einzeln aufgefangen und Hrn. Dr. Fock zur Untersuchung übergeben. Wie derselbe uns gütigst mitteilte, sind die Präparate völlig identisch mit der von Söllner¹⁾ gemessenen Isozimtsäure (Liebërmaun).

Die dem nicht krystallinischen Salz zu Grunde liegende Säure wurde zuerst als Öl erhalten, welches nach vieltägigem Stehen krystallinisch erstarrte. Erst nach sehr häufigem Krystallisieren gelang es, Einzelkrystalle zu bekommen, welche denselben Schmp. 58—59°

¹⁾ Diese Berichte 38, 2563 [1905].

zeigten und nach den Messungen von Hrn. Dr. Fock die Winkel der Isozimtsäure von Liebermann zeigen.



Isozimtsäure (Schmp. 59°).
Monoklin:

$$a : b : c = 0.5540 : 1 : 0.4046$$

$$\beta = 109^\circ 53\frac{1}{2}'$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\}$, $m = \{110\}$, $n = \{120\}$, $p = \{111\}$
und $c = \{001\}$.

Die Krystalle sind teils tafelförmig nach $b \{010\}$, teils mehr prismatisch nach der Vertikalachse und bis zu 5 mm lang und 1 mm dick. Von den angegebenen Formen ist vielfach das Prisma $m \{110\}$ allein ausgebildet, und der von den Flächen desselben gebildete Winkel zeigt bei einzelnen Krystallisationen große Schwankungen. Der angegebene Wert bildet das Mittel der Messungen an zahlreichen Präparaten. Neben $m \{110\}$ ist am häufigsten $p \{111\}$, seltener noch $n \{120\}$; $c \{001\}$ wurde nur an einzelnen Individuen, in unvollkommener Ausbildung aufgefunden (s. Fig.).

	Beobachtet		Berechnet
	Söllner	Fock	
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 55^\circ 10'$		$55^\circ 2''^*$	—
$m : p = (110) : (111) = 40^\circ 18'$		$40^\circ 16''^*$	—
$p : p = (111) : (111) = 29^\circ 58'$		$29^\circ 54''^*$	—
$m : n = (110) : (120) = 19^\circ 1'$		$18^\circ 49'$	$18^\circ 39\frac{1}{2}'$
$m : c = (110) : (001) = \text{—}$	ca.	72°	$71^\circ 32'$
$p : n = (111) : (120) = \text{—}$		—	$46^\circ 28'$
$p : m = (111) : (110) = \text{—}$		$58^\circ 23'$	$58^\circ 21'$
$p : n = (111) : (1\bar{2}0) = \text{—}$		—	$71^\circ 33'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene und ca. 69° gegen die Vertikalachse im stumpfen Winkel β geneigt.

Erste Mittellinie in der Symmetrieebene.

Wahrer Winkel der optischen Achsen etwas kleiner als der Prismenwinkel; durch die Prismenwinkel $\{110\}$ tritt je eine Achse scheinbar ca. 30° gegen die Normale geneigt aus. Starke Dispersion der Achsen.

Die von Hrn. Dr. Söllner für möglich erachtete Enantiomorphie der Säuren aus den beiden Brucinsalzen hält Hr. Dr. Fock für nicht erwiesen.

Die früher beobachtete triklinische Säure wurde bei diesen Versuchen nicht beobachtet, trotzdem ist an ihrer Existenz nicht zu zweifeln. Ihre Entstehung wird diese Säure bestimmten Umwandlungsbedingungen die bei unseren jetzigen Versuchen nicht erfüllt waren, verdanken.

Daß solche Umwandlungen stattfinden, beweisen einige Versuche, die wir vorher mit Proben des isozimtsauren Brucius vom Schmp. 151° , welche seinerzeit von Hrn. Allen dargestellt waren, ausführten.

Zuerst wurde eine Probe aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Zu unserem Erstaunen kamen die gelösten Krystalle nicht mehr heraus, wir erhielten vielmehr beim Verdunsten einen dicken Sirup. Erst nach wiederholtem Lösen begann eine schöne Krystallisation. Die Krystalle hatten aber eine vollständig andere Ausbildung als die des angewandten Salzes. Daß hier eine Veränderung stattgefunden haben mußte, ergab der Schmelzpunkt, der jetzt bei 70—75° gefunden wurde. Als wir nun aus diesem Salz wie früher die Säure gewannen, erhielten wir prachtvolle, einheitliche Krystalle der Isozimtsäure von Erlenmeyer sen., welche bei 37—38° schmolzen und auch von Hrn. Dr. Fock identifiziert wurden.

Bei einem zweiten Versuch wurde dasselbe Salz ohne erneute Krystallisation, nachdem der Schmp. 151° nochmals festgestellt war, in derselben Weise zersetzt. Zu unserem größten Erstaunen erhielten wir auch hier Erlenmeyersche Isozimtsäure. Eine dritte Zersetzung des Allenschen Präparates, welche an dem bedeutend dunkler gelegenen Arbeitsplatz des Hrn. Allen ausgeführt wurde, ergab dann endlich, wie bei den frisch dargestellten Präparaten, die Liebermannsche Isozimtsäure.

Endlich mag erwähnt werden, daß auch bei einer Zersetzung von frisch bereitetem Salz aus der Petrolätherlösung zuerst zwei Krystallisationen Liebermannscher Isozimtsäure und als dritte Krystallisation Erlenmeyersche Isozimtsäure herauskamen.

Diese Versuche zeigen aufs deutlichste, daß es sich hier um äußerst labile Isomerien handelt, die dem Experimentator die größten Schwierigkeiten in den Weg stellen.

Auf die Salze der α - und β -Zimtsäure sowohl mit anorganischen als organischen Basen soll später eingegangen werden.

In Bezug auf die Darstellung des bei 135° schmelzenden Brucinsalzes, welches von uns aus synthetischer Zimtsäure und aus Storaxzimtsäure in sehr verschiedenen Mengen erhalten wurde, führe ich die folgenden beiden, von Hrn. Barkow nebeneinander ausgeführten Versuche an.

1. Synthetische Zimtsäure.

2.96 g synthetische Zimtsäure wurden mit 7.88 g Brucin (Schmp. 178°) auf dem Wasserbade in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst.

1. Ausscheidung 4 g Salz, Schmp. 135°.

2. » 3.2 g » » 113°.

Rest gummiartige Masse.

2. Storaxzimtsäure.

2.96 g Storaxzimtsäure wurden mit 7.88 g desselben Brucins und 12.5 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst.

1. Ausscheidung ca. 9 g Salz, Schmp. 135°. Aus der Mutterlauge kristallisierten kleine, aber gut ausgebildete Krystalle, welche bei 135° schmolzen. Die Analysen des Salzes ergaben:

	Ber. für $C_9H_8O_2 \cdot C_{23}H_{26}N_2O_4$.		Gef.	
		Allen:		Barkow:
C	70.81	70.64	70.77	
H	6.32	6.58	6.42	
N	5.18	—	5.02	

Da bisher das Brucin als einsäurige Base galt, mußten wir annehmen, daß auch dieses Salz Base und Säure im Verhältnis 1 : 1 enthalte.

Hr. Marckwald¹⁾ hat nun vor kurzem berichtet, daß das Salz vom Schmp. 135° die Zusammensetzung: 2 Säure : 1 Base zeigt.

Wir haben uns inzwischen durch die Titration der Zimtsäure in den verschiedenen Salzen von der Richtigkeit der Marckwaldschen Angabe überzeugt.

Bei den naheliegenden Werten und dem hohen Molekulargewicht ist die Elementaranalyse allerdings nicht sehr geeignet für die Feststellung der Zusammensetzung solcher Salze.

Es handelte sich nun noch darum festzustellen, wodurch es möglich war, aus der Storaxsäure trotz des angewandten Verhältnisses 1 : 1 vom Brucin und Zimtsäure soviel von dem Salz der Zusammensetzung 2 : 1 zu erhalten.

Wir fanden bei einer Reihe von früheren Darstellungen des Salzes vom Schmp. 135°, deren letzte Mutterlauge längere Zeit gestanden hatten, auf großen, wohl ausgebildeten Krystallen des Salzes vom Schmp. 135° Drusen von freiem Brucin aufgewachsen. Aus einer Lösung des Salzes vom Schmp. 113° waren neben schönen Krystallen des Salzes vom Schmp. 135° gleichfalls Drusen von freiem Brucin ausgeschieden.

Diese Beobachtungen stimmen mit unseren früheren Angaben überein, daß das Salz vom Schmp. 113° sich in das vom Schmp. 135° umwandeln läßt. Das dabei frei werdende, sehr leicht lösliche Brucin kommt erst nach sehr langem Stehen aus den Mutterlauge heraus.

Auf Grund dieser Befunde halten wir es für wahrscheinlich, daß auch das zweite Zimtsäuremolekül in dem Salz vom Schmp. 135° chemisch an das Brucin gebunden ist.

Auf andere Beobachtungen bezüglich der beiden Brucinsalze soll in der ausführlichen Abhandlung eingegangen werden.

¹⁾ Diese Berichte 39, 2598 [1906].

Bezüglich der synthetischen Zimtsäure seien die folgenden Beobachtungen mitgeteilt:

Durch das folgende Verfahren gelingt es, die synthetische Zimtsäure in Storaxsäure und eine neue Zimmtsäure zu zerlegen.

5 g reine synthetische Zimtsäure werden in 30 ccm 75-prozentigem Alkohol in der Wärme gelöst, die in der Kälte ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt, die Mutterlauge zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in 75-prozentigem Alkohol gelöst, die abgeschiedenen Krystalle abfiltriert, die Mutterlauge in der gleichen Weise, wie eben beschrieben, weiter behandelt. Man erhält so hintereinander Ausscheidungen von Krystallen, die immer mehr den Charakter der Storaxsäure annehmen. Verdampft man die Mutterlauge der 6. Ausscheidung zur Trockne und löst wieder in 75-prozentigem Alkohol, so erhält man neben einander prachtvolle Krystalle von Storaxsäure, wie man solche auch aus reiner Storaxsäure aus 75-prozentigem Alkohol erhalten kann¹⁾, neben einer großen Rosette schlecht krystallisierter Substanz, welche bei 127° schmilzt. Dieselbe entfärbte Permanganat unter gleichzeitiger Bildung von Benzaldehyd. Wir dachten zuerst an eine Beimengung von Benzoesäure. Da jedoch eine Beimengung von 5 % Benzoesäure sich durch die Elementaranalyse nicht mit Sicherheit nachweisen läßt, so suchten wir diese Möglichkeit auf qualitativem Wege zu prüfen. Wir stellten uns Mischungen von Benzoesäure und Zimtsäure her, krystallisierten dieselben, erhielten aber stets Proben, die unter 100° schmolzen.

Da ferner der Löslichkeitsunterschied zwischen zimtsaurem und benzoesaurem Calcium sehr bedeutend ist: $(C_6H_5.COO)_2Ca$ 1 Teil löslich in 37.7 ccm Wasser bei 5°, $(C_6H_5.CH:CH.COO)_2Ca$ 1 Teil löslich in 601 ccm Wasser bei 13°, so untersuchten wir den am leichtesten löslichen Anteil des aus 10 g reiner, synthetischer Zimtsäure erhaltenen Calciumsalzes (ca. 0.79 g Salz). Dasselbe gab sofort mit Permanganat Benzaldehyd.

Hiernach dürfte eine Verunreinigung der Zimtsäure durch Benzoesäure ausgeschlossen sein.

Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man die neue Säure in einheitlichen, platten, gekrümmten Nadeln, welche bei 127—128° schmelzen, und welche bei der Analyse die folgenden Werte ergaben:

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.97, H 5.40. Gef. C 72.69, H 5.49.

¹⁾ Dabei ist zu erwähnen, daß aus konzentrierter Lösung die Storaxsäure zuerst in Form von β -Säure krystallisierte, die sich dann (je nach der Temperatur rascher oder langsamer) in undeutliche, derbe α -Krystalle verwandelt; diese letzteren verschwinden aber gleichfalls wieder und machen endlich großen, dicktafligen, charakteristisch aneinandergewachsenen Krystallen Platz.

Die Säure ist in Äther sehr leicht löslich und gibt beim Verdunsten desselben, abweichend von der Storaxsäure, keine derben Krystalle; vielmehr kriecht die Lösung stark an den Gefäßwänden empor und setzt dort bei der Verdunstung kleine krystallinische Drusen ab.

Ferner haben wir nach der Methode von Erlenmeyer sen. β -Bromzimsäure mit Zink und Alkohol reduziert und die dabei erhaltene Zimsäure aus Äther krystallisiert. Die Art der Abscheidung war die der synthetischen Säure.

Außerdem erhielten wir bei diesem Versuche Allozimsäure und weiterhin eine in Petroläther leichter lösliche Fraktion, welche bei 59° schmolz und die Form der Liebermannschen Isozimsäure zeigte. Bei dieser Fraktion befanden sich daneben noch glatte, gut ausgebildete Krystalle.

Die Untersuchung des Hrn. Dr. Fock hat nun ergeben, daß es sich hier um ein Gemisch von Liebermannscher Isozimsäure handelt und einer neuen, triklinen Säure, über deren Messung uns Hr. Dr. Fock folgendes mitteilt:

Trikline Zimsäure.

Triklin:

$$a : b : c = 0.4768 : 1 : 0.3834$$

$$\alpha = 82^{\circ} 30' \quad A = 82^{\circ} 40'$$

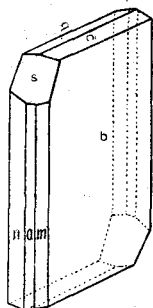
$$\beta = 92^{\circ} 39' \quad B = 92^{\circ} 6'$$

$$\gamma = 94^{\circ} 21\frac{1}{2}' \quad C = 94^{\circ} 3'$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}, \quad a = \{100\}, \quad c = \{001\}, \quad m = \{110\}, \\ n = \{\bar{1}\bar{1}0\}, \quad q = \{0\bar{1}1\} \quad \text{und} \quad s = \{101\}.$$

Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach $b = \{010\}$ und bis zu 3 mm lang bzw. breit und $\frac{1}{2}$ mm dick (s. Figur); einige Individuen zeigen auch einen mehr prismatischen Habitus, und zwar teils nach der Vertikalachse, teils nach der Achse a . Von den angegebenen Formen treten die Pinakoide $a \{100\}$ und $c \{001\}$ weit seltener auf, als die Prismen $m \{110\}$ und $n \{\bar{1}\bar{1}0\}$ resp. $q \{0\bar{1}1\}$; gleichzeitig wurden die Flächen nur in einzelnen Fällen beobachtet. Die Form $s \{101\}$ ist teils von geringerer, teils von größerer Ausdehnung und fehlt vielfach auch ganz.



Beobachtet Berechnet

$$a : b = (100) : (010) = 85^{\circ} 57' \quad \text{---}$$

$$a : c = (100) : (001) = 87^{\circ} 54' \quad \text{---}$$

$$b : c = (0\bar{1}0) : (001) = 82^{\circ} 40' \quad \text{---}$$

$$b : n = (0\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0) = 67^{\circ} 40' \quad \text{---}$$

$$b : q = (0\bar{1}0) : (0\bar{1}1) = 62^{\circ} 43' \quad \text{---}$$

$$b : m = (010) : (110) = 61^{\circ} 11' \quad 61^{\circ} 5'$$

$$n : m = (\bar{1}\bar{1}0) : (110) = 51^{\circ} 9' \quad 51^{\circ} 15'$$

	Beobachtet	Berechnet
$c : m = (001) : (110) =$	$91^{\circ} 35'$	$91^{\circ} 14\frac{1}{2}'$
$c : n = (001) : (1\bar{1}0) =$	$84^{\circ} 39'$	$84^{\circ} 47'$
$q : a = (0\bar{1}1) : (100) =$	$90^{\circ} 20'$	$90^{\circ} 29'$
$q : n = (0\bar{1}1) : (1\bar{1}0) =$	$78^{\circ} 1'$	$77^{\circ} 45'$
$q : m = (0\bar{1}1) : (\bar{1}10) =$	—	$79^{\circ} 18'$
$b : s = (0\bar{1}0) : (101) =$	$86^{\circ} 22'$	$86^{\circ} 52'$
$a : s = (100) : (101) =$	$50^{\circ} 36'$	$50^{\circ} 5'$
$n : s = (1\bar{1}0) : (101) =$	$51^{\circ} 58'$	$51^{\circ} 44'$
$c : s = (001) : (101) =$	$37^{\circ} 11'$	$37^{\circ} 49'$
$q : s = (0\bar{1}1) : (101) =$	—	$43^{\circ} 23'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf $b\{010\}$ ca. 15° gegen die Vertikalachse im spitzen Winkel β geneigt.

Die Bildung der Liebermannschen Isozimtsäure auf diesem Wege neben einer neuen triklinen Säure, welche beide Säuren sich leicht ineinander verwandeln lassen, läßt die zweite Anschauung an Wahrscheinlichkeit gewinnen, daß die Allozimtsäure mit Brucin in die Salze zweier neuer Säuren: Isozimtsäure (L.) und triklime Zimtsäure verwandelt wird, und daß dann die dem einen Salze zu Grunde liegende triklime Säure durch öfteres Umkrystallisieren in die Isozimtsäure (L.) verwandelt wird.

Ob die neue triklime Säure mit der früher beobachteten identisch ist, konnte auf chemischem Wege noch nicht ermittelt werden, auf Grund der krystallographischen Untersuchung ist es indessen sehr wahrscheinlich.

Von der bei Th. Schuchardt erhältlichen Zimtsäure aus Cassiaöl sei erwähnt, daß dieselbe aus Äther prachtvolle, stark lichtbrechende Krystalle ergibt mit den Winkeln der α -Säure. An den Krystallen konnte indessen Hr. Dr. Fock neue Flächen konstatieren. Wir selbst konnten feststellen, daß ein Teil dieser Säuren, abweichend von den anderen natürlichen Säuren, stets in prachtvollen Prismen von total anderem Aussehen krystallisiert.

Es ist uns endlich ein Bedürfnis, Hrn. Privatdozent Dr. Fock für die liebenswürdige, unermüdlche Hülfe, die er unserer Arbeit durch die krystallographische Untersuchung hat zuteil werden lassen, unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Straßburg i. E., Chemisches Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

) Die von Th. Schuchardt geführte Zimtsäure aus Perubalsam ist ein Gemisch von α -Säure und Benzoesäure.