

des Lösungsmittels krystallisiert er aus dem zurückbleibenden. Acetessigester enthaltenden Öl langsam aus und bildet, nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol, farblose, bei 97—98° schmelzende Krystalle. In Natronlauge sind diese nicht löslich. Ebenso gibt ihre alkoholische Lösung mit Eisenchlorid auch keine Rotfärbung.

0.1486 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.3266 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

C₁₆H₁₅NO₆. Ber. C 60.57, H 4.73.
Gef. » 60.19, 60.55, » 4.90, 4.92.

Di-phthalylglycyl-acetessigester,
[C₆H₄(CO)₂N·CH₂·CO]₂C(CO·CH₃)·COO C₂H₅,

bildet sich vornehmlich bei Umsetzung der Reaktionskomponenten in der Kälte. Er findet sich dann der aus Kochsalz und Natriumphthalylglycylacetessigester bestehenden Salzmasse beigemischt und kann infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser leicht von den Begleitern getrennt werden. Aus siedendem Alkohol krystallisiert er in langen, bei 158—159° schmelzenden Nadeln. In Natronlauge ist die Verbindung nicht löslich. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nicht.

0.1524 g Sbst.: 0.3458 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.2216 g Sbst.: 11.4 cem N (16°, 741 mm).

C₂₆H₂₀N₂O₉. Ber. C 61.90, H 3.97, N 5.55,
Gef. » 61.88, » 4.07, » 5.81.

225. Einar Biilmann: Über die isomeren Zimtsäuren. II.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 13. April 1909.)

Der Mitteilung über die isomeren Zimtsäuren, welche ich im Januarhefte dieser Berichte publiziert habe¹⁾, ist neuerdings eine Abhandlung von Hrn. Prof. Liebermann²⁾ gefolgt, welche sowohl wegen ihres Inhaltes als auch wegen der unbestrittenen Autorität des genannten Forschers in dem fraglichen Gebiete der Chemie ein besonderes Interesse beanspruchen darf. Neben einer Bestätigung der wichtigsten meiner Versuchsergebnisse und Zustimmung mit den darauf fußenden Schlußfolgerungen enthält Liebermanns Mitteilung einige Fragen und auch einige Beobachtungen, welche mit dem von mir Mitgeteilten nicht übereinstimmen.

¹⁾ Diese Berichte 42, 182 [1909]. ²⁾ Diese Berichte 42, 1027 [1909].

Versuche, welche seit der Einsendung meiner ersten Abhandlung angeführt worden sind, gestatten mir schon heute, die Richtigkeit der von mir behaupteten Trimorphie zwischen den zwei Isozimtsäuren und der Allosäure durch weitere Beobachtungen zu bestätigen; zu gleicher Zeit haben diese mit größeren Substanzmengen ausgeführten Untersuchungen die Richtigkeit verschiedener Einzelheiten in Liebermanns Mitteilung bestätigt.

Um Kürze und Klarheit bei der Besprechung zu erzielen, werde ich unten Liebermanns Allozimtsäure mit 68°-Säure bezeichnen; die Isosäure desselben Forschers sei 58°-Säure genannt, und endlich bezeichne 42°-Säure die Isosäure von Erlenmeyer sen. Als gemeinsamer Name für diese drei Gattungen scheint Allozimtsäure dann angemessen.

Indem ich nun die Beobachtungen mitteile, werde ich nicht unterlassen, auch solche hervorzuheben, welche nicht durch die Trimorphie-Annahme erklärt werden und deshalb zu weiteren Untersuchungen anregen.

1. Umwandlung der 68°-Säure in 42°-Säure durch Schmelzen und Erstarren.

Liegt nicht eine Isomerie, sondern eine Trimorphie vor, dann müssen die drei Gattungen zwar verschiedene Schmelzpunkte, aber eine identische Schmelze haben.

Das Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder — zur Erzielung eines unzweifelhaften Schmelzens wenige Grade über den beobachteten Schmelzpunkt — soll deshalb zur Vollziehung der Umwandlung in diese gemeinsame Form genügen. Diese Form darf nicht die flüssige Form irgend einer der Gattungen sein, sondern die aller drei Gattungen, und zu welcher derselben sie erstarren wird, falls sie spontan erstarrt, muß in wesentlichem Grade das Experiment zeigen. Voraussehen kann man nur, daß die Schmelze bei spontanem Erstarren bei gegebener Temperatur eine Gattung nicht bilden kann, deren Schmelzpunkt unter dieser Temperatur liegt, und weiter daß ein schnelles Erstarren die Bildung von nur einer einzigen Gattung begünstigen wird. Ein langsames Erstarren wird dagegen schon wegen der Dauer desselben die Wahrscheinlichkeit für Bildung anderer Gattungen steigern, wodurch Gemische entstehen werden. Und bei der Schmelzpunktbestimmung werden diese den Schmelzpunkt der stabilsten, d. i. der höher schmelzenden Gattung zeigen.

Das Experiment hat gezeigt, daß die 68°-Säure beim Erhitzen in eine Schmelze verwandelt werden kann, welche bei Kühlung im Kältegemisch zu 42°-Säure erstarrt, wenn nur geringe Substanzmengen

verwendet werden, während größere Substanzmengen nach dem Erstarren den Schmelzpunkt 68° haben. Die erste dieser Beobachtungen habe ich gemacht, und Liebermann bestätigte sie; die zweite hat aber Liebermann gemacht, und ich werde sie nun bestätigen:

0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5 g wurden in mit Wattebausch geschlossene Reagiergläser 15 Minuten lang im Dampftrockenschranke¹⁾ erhitzt und dann im Kältegemisch rasch gekühlt. Sämtliche 5 Proben schmolzen ungeändert bei 68° .

Dieses muß so gedeutet werden, daß bei der Kühlung erst die 42° -Säure entsteht, daß aber auch die 68° -Säure aus der Schmelze entstehen kann, wenn die Dauer des Erstarrens die Bildung dieser Gattung ermöglicht, was eben bei der Anwendung der relativ größeren Substanzmengen der Fall sein wird.

Da die Umwandlung sowohl in meinen früheren Versuchen wie auch bei Liebermanns Nacharbeiten immer durch Erhitzen auf eine weit über dem Schmelzpunkt liegende Temperatur erzielt wurde, schien es mir wichtig zu sein, den Beweis dafür zu bringen, daß eben das Schmelzen die Umwandlung in die gemeinsame flüssige Form hervorruft. Zur Beantwortung dieser wohl meist fundamentalen Frage waren begreiflich nur Versuche mit ganz kleinen Substanzmengen zulässig. Es wurden deshalb ganz kleine Mengen der 68° -Säure in Haarröhrchen eingeschmolzen, und 5 solche wurden 30 Sekunden lang unter Wasser von 72° getaucht und dann schnell in ein Kältegemisch (ca. -14°) gebracht. 4 der Proben hatten dann den Schmelzpunkt 42° , eine fünfte aber 68° . Der Versuch wurde dann mit fünf neuen Proben wiederholt. Nur dauerte das Eintauchen in Wasser von 72° diesmal 60 Sekunden. Nach Erstarren im Kältegemisch hatten alle fünf Proben den Schmelzpunkt 42° .

Es ist somit klar, daß es das Schmelzen sein muß, welches die Umwandlung in die gemeinsame flüssige Form vollzieht, und daß wir es nicht mit irgend einer hochliegenden Umwandlungstemperatur zutun haben.

In diesem Abschnitt sei noch erwähnt, daß die in meiner ersten Mitteilung von Hrn. Dozent Böggild gemessenen Krystalle der 42° -Säure durch Auflösung der 42° -Säure in heißem Wasser, rasche Abkühlung und Impfen der gebildeten Emulsion mit 42° -Säure erhalten wurden. Durch ein Versehen ist das Verfahren daselbst nicht beschrieben worden.

Weiter sei hinsichtlich der Stabilität der 42° -Säure gesagt, daß ich ein mehr als 3 Monate altes Präparat desselben besitze, welches

¹⁾ Die Temperatur des Trockenschranke war bei allen Versuchen in dieser und der ersten Mitteilung 98° .

in einem mit Wattestopfen verschlossenen Glase aufbewahrt wird und noch ungeändert den Schmelzpunkt der 42°-Säure besitzt.

Es ist hier nur die Umwandlung der 68°-Säure in 42°-Säure erwähnt worden. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß die Umwandlung der 58°-Säure mit Substanzmengen zu gelingen scheint, welche größer sind als die, welche bei der Umwandlung der 68°-Säure verwendet werden können. Liebermann hat dies hervorgehoben, und auch ich habe nun Erfahrungen, welche damit übereinstimmen. Es ist dies sehr eigentümlich und wird eine genaue Untersuchung fordern. Es muß hier nämlich daran erinnert werden, daß die Gesetze spontaner Krystallisationen, welche mehrere Arten von Krystallen geben können, eigentlich nur durch ein einigermaßen großes Versuchsmaterial und eine darauf gebaute Statistik richtig beurteilt werden können. Die Schwäche, welche in dieser Hinsicht den Schlußfolgerungen anhaftet, kann deshalb nur beseitigt werden, wenn die Zeit genügend viele Beobachtungen gebracht hat. Aber das Vorliegende genügt zu einer sehr guten Orientierung in der Frage.

2. Umwandlung der 68°-Säure in 58°-Säure durch Schmelzen und Krystallisation aus Benzin.

Die 58°-Säure wird aus der 68°-Säure erhalten, wenn man die letztere in einem Kölbchen, das mit Wattebausch geschlossen ist, einige Zeit im Dampftrockenschranke (98°) erhitzt und noch warm mit höchstens 10 Teilen Benzin (Sdp. 60—70°) versetzt und dann unter Watterverschluss erkalten läßt. Die Schmelze löst sich dann auf, und beim Erkalten und Stehenlassen krystallisiert bald die 58°-Säure aus.

Belege.

1. 0.5 g 68°-Säure; Erhitzen 20 Min.; Benzin 5 ccm. Auskrystallisierte Gattung: 58°-Säure.

2. 0.5 g 68°-Säure; Erhitzen 20 Min.; Benzin 5 ccm. Auskrystallisierte Gattung: 58°-Säure.

3. 1.0 g 68°-Säure; Erhitzen 20 Min.; Benzin 10 ccm. Auskrystallisierte Gattung: 58°-Säure.

4. 5.0 g 68°-Säure; Erhitzen 25 Min.; Benzin 50 ccm. Auskrystallisierte Gattung: 58°-Säure.

5. 9.1 g 68°-Säure; Erhitzen 20 Min.; Benzin 25 ccm. Auskrystallisierte Gattung: 58°-Säure.

Bei den Versuchen 3, 4 und 5 (und 7, siehe unten), welche mit mehr als 0.5 g der Säure ausgeführt sind, wurde das Kölbchen mit der Substanz einige Minuten lang in warmes Wasser eingetaucht und erst nach dem Schmelzen der Säure in den Trockenschrank gebracht.

Die Schmelzpunkte wurden bestimmt, indem mit einem »sterilisierten« Platinspatel etwas von der Krystallmasse aus dem Kölbchen

herausgenommen, zwischen sterilisiertem Fließpapier getrocknet und in Capillarröhrchen gebracht wurde. In keinem Falle wurde der Schmp. 68° gefunden. Auch bei Verwendung von Hexan (Sdp. 67—68°) statt Benzin wurde die 58°-Säure erhalten.

Belege.

6. 0.2 g 68°-Säure; Erhitzen 20 Min.; Hexan 5 ccm. Auskrystallisierte Gattung: 58°-Säure.

7. 2.0 g 68°-Säure; Erhitzen 15 Min.; Hexan 20 ccm. Auskrystallisierte Gattung: 58°-Säure.

Nach diesen Versuchen kann es nicht mehr bezweifelt werden, daß das hier benutzte Verfahren die Umwandlung der 68°-Säure in 58°-Säure gestattet. Will man die letztere isolieren, also abfiltrieren und absaugen, dann muß man für sterile Filtriergeräte sorgen und am besten in einem sterilen Raume arbeiten. Selbst dann kann es aber geschehen, daß ein Präparat, welches bei den ersten Schmelzpunktbestimmungen als 58°-Säure erkannt wurde, nach der Filtration als 68°-Säure auftritt. Und dieses braucht, glaube ich, nicht immer von einer Infektion von außen herzurühren. Es kann möglicherweise auch einer Krystallisation der am Filter und Trichter anhaftenden Mutterlage entstammen.

Ich habe nämlich nun gefunden, daß die 68°-Säure aus Benzinslösung spontan krystallisieren kann, wenn die Lösungen bedeutend weniger konzentriert sind als in den Versuchen, welche 58°-Säure gaben.

Belege.

Die Versuche sind wie die oben beschriebenen ausgeführt worden.

8. 0.2 g 68°-Säure; Erhitzen 20 Min.; Benzin (Sdp. < 50°) 10 ccm. Auskrystallisierte Gattung: 68°-Säure.

9. 0.2 g 68°-Säure; Erhitzen 20 Min.; Benzin (Sdp. < 50°) 10 ccm. Auskrystallisierte Gattung: 68°-Säure.

10. 0.2 g 68°-Säure; Erhitzen 20 Min.; Benzin (Sdp. 60—70°) 10 ccm. Auskrystallisierte Gattung: 68°-Säure.

Daß die 68°-Säure aus diesen verdünnteren Lösungen spontan krystallisieren kann, ist vielleicht so zu erklären, daß diese Lösungen nach und nach verdampfen und dadurch einen Grad der Übersättigung erreichen, bei welchem zwar die schwerer lösliche 68°-Säure spontan krystallisierte, welcher aber für das Eintreten einer spontanen Krystallisation der 58°-Säure nicht genügt, obschon die Lösung auch hinsichtlich dieser Säure übersättigt ist, aber in relativ geringerem Grade. Diese Auffassung wird auch die zeitweise, spontane Krystallisation der 68°-Säure aus Mutterlaugen von der 58°-Säure erklären können.

Daß die Krystallisation der 68°-Säure unter diesen Umständen auf einer Bildung und nicht auf einer Präexistenz der 68°-Gattung beruht, scheint auch daraus hervorzugehen, daß die Mutterlauge von Versuch 7, welche ich in einem sterilen Kölbchen mit Watteverschluß verdampfen ließ, einen Rückstand gab, welche reine 58°-Säure war.

Es muß jedoch gesagt werden, daß die spontane Krystallisation der 68°-Säure aus den verdünnten Lösungen nicht so sicher ist, wie die der 58°-Säure aus den konzentrierteren. Mehrmals geschah es, daß die verdünnten Lösungen ganz zur Trockenheit verdampften und die Säure als einen öligen Rest hinterließen. Nur in einem Falle hat dagegen eine Lösung der geschmolzenen 68°-Säure in 10 Teilen Benzin nicht die 58°-Säure gegeben. 0.5 g 68°-Säure war in üblicher Weise behandelt. Dauer des Erhitzens 30 Minuten: Benzin (60–70°) 5 ccm. Beim Stehenlassen in dem Kölbchen, welches ziemlich weithalsig war und mit Wattebausch verschlossen gehalten wurde, verdampfte bald ein bedeutender Teil des Benzins, und nach einigen Stunden waren Krystalle ausgeschieden, welche vollständig den Habitus der 42°-Säure hatten. Sie wurden dann herausgenommen und zwischen Fließpapier getrocknet und hatten dann auch in der Tat den Schmp. 42°. Als kurz nachher eine neue Bestimmung des Schmelzpunkts gemacht werden sollte, war das Präparat jedoch schon in 68°-Säure verwandelt. Aber die Richtigkeit der ersten Bestimmung ist über jeden Zweifel erhaben. Ein anderes Mal ist etwas ähnliches eingetroffen; ich bin aber nicht imstande, ein Verfahren anzugeben, nach welchem man die 42°-Säure aus Benzinlösung erhalten kann.

3. Umwandlung der 68°-Säure in 58°-Säure durch Auflösung in Benzin und Impfen.

Prof. Liebermann hat gefunden, daß es durchaus nicht immer gelingt, die 58°-Säure zu erhalten bei Auflösung der 68°-Säure in siedendem Benzin und spontaner Krystallisation der gebildeten Lösung; vielmehr wird in den meisten Fällen die 68°-Säure wieder abgeschieden. Diese, mit den Angaben darüber in meiner ersten Mitteilung im Widerspruch stehende Beobachtung kann ich nun als richtig bestätigen. Wiederholung der Versuche mit verschiedenen Substanzmengen hat dieses gezeigt. Dagegen gelang die Umwandlung leicht, als geimpft wurde, und so kann also die 68°-Säure in 58°-Säure ohne Schmelzen verwandelt werden. Bei den folgenden Versuchen wurden die angegebenen Mengen 68°-Säure mit Benzin gekocht (durch Eintauchen des Kölbchens in heißes Wasser); die gebildete Lösung wurde unter Watteverschluß gekühlt und dann mit 58°-Säure geimpft. Immer krystallisierte dann die 58°-Säure.

Belege.

11. 0.5 g 68°-Säure: ca. 8 ccm Benzin (60—70°); auskrystallisiert: 58°-Säure.

12. Ganz wie 11; auskrystallisiert: 58°-Säure.

13. 8.23 g 68°-Säure; wenig Benzin; auskrystallisiert: 58°-Säure.

14. 0.5 g 68°-Säure; ca. 8 ccm Hexan; auskrystallisiert: 58°-Säure.

Keine Ausnahmen beobachtet.

4. Umwandlung der 58°-Säure in 68°-Säure.

Während die Umwandlung der 68°-Säure in 58°-Säure also leicht gelingt, und zwar sowohl spontan aus passend konzentrierten Lösungen der geschmolzenen Säure, wie auch durch Impfen der Lösung der Säure in heißem Benzin, ist es mir bisher — vielleicht mit einer Ausnahme — nur durch Impfen gelungen, die 58°-Säure in 68°-Säure zu verwandeln, und auf diese Weise kann die Umwandlung in die höher schmelzende Gattung leicht bewerkstelligt werden. Nach den Versuchen 8—10 ließ es sich erwarten, daß auch aus mäßig verdünnten Lösungen der geschmolzenen 58°-Säure die 68°-Säure auskrystallisieren würde; wiederholte Versuche gaben mir aber bisher nur 58°-Säure.

In einem Falle bei höherer Konzentration trat aber Umwandlung ein. 0.5 g 58°-Säure wurden 20 Min. lang im Trockenschrank erhitzt und mit 5 ccm Benzin (60—70°) versetzt. Die Lösung wurde diesmal in Eiswasser getaucht; die Flüssigkeit wurde alsbald milchig, und es setzten sich Krystalle ab, welche bei 68° schmolzen. Als ich nun dieses wiederholen wollte, verlief der Versuch ganz anders. Die Lösung schied etwas Öl ab, krystallisierte aber nicht. Sie wurde dann mit einem sterilen Platinspatel gerieben, und sofort gestand die Flüssigkeit zu einem Brei von mikroskopischen Krystallen, welche nach Trocknen zwischen Fließpapier sich als 42°-Säure erwiesen und auch im Mikroskop den Habitus dieser Gattung aufwiesen. Durch gelindes Erhitzen wurde nun die Hauptmenge der Säure wieder gelöst; beim Stehenlassen wurden dann größere Krystalle gebildet, und auch diese waren die 42°-Säure.

Diese Beobachtungen zeigen, daß die 42°-Säure somit unter bestimmten Umständen aus Benzin krystallisieren kann, und daß sie bei Gegenwart desselben gar nicht besonders unästabil ist¹⁾.

5. Tatsächlichkeit der »Infektion«.

Die eigentümliche und auffällige »Infektion«, welche ich in meiner ersten Mitteilung erwähnt habe, besteht hier in meinem Privatlabora-

¹⁾ Hr. Prof. Liebermann hat mir freundlichst mitgeteilt, daß auch er die 42°-Säure aus verschiedenen Lösungsmitteln jetzt krystallinisch erhalten hat.

torium immer als eine Tatsache. Ich selbst habe dann und wann gedacht, ob sie eine Fiktion sei; sobald ich aber dann die angegebenen Vorsichtsmaßregeln vernachlässigte, machte die Infektion sich geltend. Es sind namentlich die übersättigten Lösungen, welche zur Krystallisation hingestellt werden, die gegenüber der Infektion empfindlich sind. Und direkte Versuche, bei welchen Lösungen, die wie in den Versuchen 1—5 bereitet waren, ohne Watteverschluß zur Krystallisation gestellt wurden, bestätigten die von Zeit zu Zeit gemachten unfreiwilligen Beobachtungen in dieser Hinsicht. Ich glaube dieses wiederum hervorheben zu dürfen, da eine Vernachlässigung der Vorsichtsmaßregeln leicht zu ganz falschen Folgerungen bezüglich der Umwandlungen leiten wird.

Die hier mitgeteilten Beobachtungen bestätigen die leichte Umwandelbarkeit der fraglichen drei Säuren in einander, und sie leisten dadurch der Trimorphie-Aannahme eine Stütze. Aus dem Mitgeteilten geht aber auch hervor, daß zwischen der 58°-Säure und der 68°-Säure vielleicht Unterschiede bestehen, die noch nicht erklärt wurden. Ich bin, wie Prof. Liebermann, zu der Anschauung geneigt, daß physikalisch-krystallographische oder physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden herangezogen werden müssen, um hier die Erklärungen zu bringen, und um zu entscheiden, ob die Säuren in geschmolzenem oder gelöstem Zustande identisch sind oder nicht.

Die Untersuchungen sind mit einem Material ausgeführt worden, welches mir Hr. cand. Johs. Witt synthetisch aus Phenylpropionsäure und durch sorgfältige Reinigungen sehr rein verschaffte. Für diese wesentliche Unterstützung sage ich ihm auch hier meinen besten Dank.

226. Heinrich Proske: Über Kondensationen von γ -Picolin, α, α' -Lutidin und α, γ, α' -Kollidin mit Zimt- und Anisaldehyd.

(Eingegangen am 14. April 1909.)

1. Kondensation von γ -Picolin mit Zimtaldehyd.

5 g γ -Picolin wurden mit 4.5 g Zimtaldehyd und etwas frisch geschmolzenem Zinkchlorid im geschlossenen Rohr 8 Stdn. lang auf 170—180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst, salzsauer gemacht und mit Wasser versetzt. Jetzt wurde der unverbrauchte Aldehyd mit Wasserdämpfen übergetrieben, die salzsaure Lösung von den Schmierigkeiten abgossen und alkalisch gemacht. Beim Übertreiben des nicht in Reaktion getretenen γ -Picolins ging