

Alle diese Ansätze lieferten jedoch synthetische Zimtsäure.

Auch im Einschlußrohr bei 200° wurde keine Storaxsäure erhalten.

Diese Versuche lehrten also, daß die Zimtsäuresynthese unter den angeführten Reaktionsbedingungen konstant verläuft, und es handelte sich in der Folge darum, zu untersuchen, ob es nicht möglich ist, den die synthetische Zimtsäure liefernden Benzaldehyd zu trennen in einen Bestandteil, aus dem bei der Kondensation direkt Storaxsäure und einen, aus dem Heterozimtsäure entsteht.

### 394. Emil Erlenmeyer: Die Abhängigkeit der Unterschiede bei den Zimtsäuren von dem Ausgangsmaterial.

(Mitbearbeitet von O. Herz und G. Hilgendorff.)

[Mitteilung aus der Kaiserl. Biologischen Anstalt zu Dahlem bei Berlin.]

(Eingeg. am 30. Juni 1909; vorgetr. in der Sitzung vom 28. Juni vom Verfasser.)

1. Nachweis, daß der Benzaldehyd in zwei verschiedenen flüchtige Bestandteile zerlegt werden kann, von denen der flüchtigere bei der Perkinschen Reaktion Storaxzimtsäure, der höchst siedende Anteil Heterozimtsäure liefert.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Ursache der Verschiedenheit von Storax- und Heterosäure auf den angewandten Benzaldehyd zurückgeführt werden muß, wurde daran gegangen, chlorfreien Benzaldehyd zu destillieren.

Hierbei ergab sich, daß der Benzaldehyd ebensowenig wie der synthetische Zimtester einen genauen Siedepunkt besitzt, sondern innerhalb eines Intervalls von recht vielen Graden übergeht. Bei häufig fortgesetzter Fraktionierung gelang es auch hier einen flüchtigeren Anteil und einen bei 182—184° übergehenden Anteil herauszuarbeiten. Da die bisher verarbeiteten Mengen noch nicht besonders groß waren, nehme ich von der Angabe von Siedepunkten vorerst Abstand.

Zur Befreiung von sauren Bestandteilen wurden die ätherischen Lösungen der beiden Benzaldehydfractionen mit Soda durchgeschüttelt und die nach dem Abdestillieren zurückbleibenden Benzaldehyde in die Perkinsche Reaktion gebracht. Die nach 8-stündigem Erhitzen gewonnenen Zimtsäuren zeigten verschiedene Löslichkeit. Die aus der flüchtigsten Fraktion erhaltene Zimtsäure gab bei der Krystallisation aus Äther dünntaflige Storaxzimtsäure, während die aus dem höchst siedenden Anteil des Benzaldehyds gewonnene Zimtsäure typische Hetero- $\beta$ -säure war.

Es sei nochmals betont, daß bei einmaliger Destillation niemals eine Trennung zu erzielen ist. Die Firma Schimmel & Co. war so freundlich, für mich größere Mengen chlorfreien Benzaldehyd in 5 Tln. aufzufangen und sandte mir Proben der 1., 3. und 5. Fraktion. Alle drei Proben gaben bei der Perkinschen Reaktion synthetische Zimtsäure.

Für die freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit spreche ich der Firma Schimmel & Co. meinen besten Dank aus.

## 2. Oxydation der Heterozimtsäure zu Benzaldehyd und dessen Wiederkondensation zu Heterozimtsäure.

Als weiterer Beweis für die Abhängigkeit der »besonderen« Eigenschaften der Heterozimtsäure von dem aromatischen Rest wurde in der Kälte Heterozimtsäure mit einer unzureichenden Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Der dabei entstandene Benzaldehyd wurde in der üblichen Weise in die Perkinsche Reaktion gebracht. Nach 8-stündiger Kondensation hatte sich eine Zimtsäure gebildet von denselben Eigenschaften, wie sie die angewandte Hetero- $\beta$ -zimtsäure besessen hatte.

Das in der ersten Abhandlung mitgeteilte Photogramm ist von dieser aus Äther auf einem Uhrglas abgeschiedenen Heterosäure gefertigt.

Dieser Versuch läßt erkennen, daß die Ursache der abweichenden Eigenschaften im aromatischen Rest zu suchen ist, sei es, daß dieser zu geringem Teil Substituenten enthält, deren Anwesenheit bisher nicht nachweisbar war, sei es, daß der Benzolrest als solcher innerer Veränderungen fähig ist.

## 3. Darstellung der Zimtsäure aus natürlichem blausäurehaltigem Benzaldehyd der Firma Gehe.

Bevor die Zimtsäure aus dem natürlichen von Blausäure befreiten Benzaldehyd der Firma Schimmel dargestellt worden war, der, wie in der ersten Abhandlung mitgeteilt wurde, synthetische Zimtsäure lieferte, war aus natürlichem Benzaldehyd der Firma Gehe, welche noch die Blausäure enthielt, Zimtsäure dargestellt worden.

Es stellte sich heraus, daß die aus diesem Aldehyd gewonnene Zimtsäure zum größten Teil aus Storaxsäure bestand.

Die gut ausgebildeten Krystalle besaßen die Form der Storaxsäurekrystalle, zeigten aber im Verhältnis zur Ausdehnung eine zu geringe Dicke.

Bei einer Destillation von 134 g dieses Aldehyds bemerkte man, daß bereits ein großer Teil, ca. 60 g unter allmählichem Steigen der

Temperatur von 150—178° übergang. 63 g gingen exakt von 178—180° über, 6 g von 180—181.5°, 5 g hinterblieben als Rückstand.

Bei der Kondensation des unter 178° siedenden Anteils entstand einwandfreie Storaxsäure; der bei 178—180° siedende Anteil gab typische, synthetische Zimtsäure; der Rückstand, von Benzoesäure befreit, lieferte Hetero- $\beta$ -säure.

Aus dem gewöhnlichen Benzaldehyd gelingt es dagegen, wie oben gezeigt, nicht durch einmaliges Destillieren Benzaldehyd zu erhalten, der bei der Kondensation Storaxsäure liefert.

Es folgt hieraus, daß der in den bitteren Mandeln enthaltene Aldehyd vor der Blausäure-Entziehung zum größten Teil aus Storaxaldehyd besteht, während der von Blausäure befreite natürliche und der künstliche, chlorfreie Benzaldehyd der Firma Schimmel & Co. ein an Storaxaldehyd ärmeres Gemisch vorstellt, welches nur sehr schwer durch Fraktionierung getrennt werden kann.

Dieser merkwürdige Befund machte es sehr wahrscheinlich, daß der blausäurehaltige Benzaldehyd der Pflanze bei der Blausäure-Entziehung in synthetischen Benzaldehyd übergeführt wird.

Zur Prüfung dieser Vermutung wurde der Storaxbenzaldehyd, der aus Geheschem Aldehyd gewonnen worden war, nach dem Verfahren der Firma Schimmel & Co. von Blausäure befreit und dann wieder kondensiert. Es zeigte sich, daß jetzt tatsächlich synthetische Säure gebildet wurde. Ein Präparat des natürlichen von Blausäure befreiten Aldehyds der Firma Schimmel & Co. hatte bei der Kondensation fast einheitliche Heterozimtsäure geliefert.

Es ist schwer, sich eine Vorstellung zu bilden über die Art der Veränderung, die der Storaxaldehyd bei der Blausäure-Entziehung erleidet. Jedenfalls spielt das Alkali dabei eine Rolle, denn es gelang auch, natürlichen Storaxaldehyd durch Wasserdampfdestillation aus einer Sodalösung in synthetischen Benzaldehyd überzuführen.

Die Darstellung der Storaxsäure aus dem natürlichen Benzaldehyd (Gehe) wurde sehr häufig stets mit dem gleichen Resultate ausgeführt, und es dürfte sich dieser Versuch besonders zur Nachprüfung eignen.

Es mag noch erwähnt werden, daß aus den unter 178° übergangenden Anteilen des natürlichen Benzaldehyds Gehe sich bei der freiwilligen Oxydation schöne, relativ derbe Krystalle von Benzoesäure mit vollständiger Umgrenzung ausschieden, wie ich vorher niemals Benzoesäure gesehen habe, während aus der Heterozimtsäure durch vollständige Oxydation eine der Hetero- $\beta$ -zimtsäure in ihrem ganzen Verhalten ähnliche, aus Wasser und Äther in scheinbar amorpher Form sich abscheidende Benzoesäure von niedrigerem

Schmelzpunkte (118°) erhalten wurde. Ich halte es für wahrscheinlich, daß die von Kolbe und Lautemann<sup>1)</sup>, P. Gries<sup>2)</sup> und Kekulé<sup>3)</sup> beobachtete kreibige Benzoesäure mit der aus Heterozimtsäure gewonnenen Benzoesäure übereinstimmt.

#### 4. Umwandlung der Zimtsäuren in einander.

##### a) *Umwandlungsversuche an der synthetischen und der Heterozimtsäure.*

Die Feststellung, daß die durch Reduktion aus Heteroesterdibromid gewonnene Phenylpropionsäure, bei einem Versuche Heterozimtsäure, bei einem zweiten synthetische Zimtsäure, bei einem dritten Storaxzimtsäure lieferte, läßt sich am leichtesten unter der Voraussetzung verstehen, daß bei der Reduktion Übergänge von der einen in die andere Säure stattfinden können. Auch bei anderen Reaktionen wurden Beobachtungen gemacht, die sehr zugunsten dieser Annahme sprachen.

Andere Umwandlungsversuche gaben die folgenden Resultate:

Während durch Kochen mit Natronlauge, wie besonders Fittig gezeigt hat, vielfach Umlagerungen bei ungesättigten Säuren erzielt werden können, erweist sich die synthetische Zimtsäure, wie die Heterozimtsäure beim Kochen mit 20-prozentiger Natronlauge sehr beständig. Selbst bei 50-stündigem Erhitzen ließ sich eine Veränderung nach der Storaxsäure hier nicht feststellen.

Bessere Resultate ergab ein Versuch, bei welchem 5 g synthetische Zimtsäure mit 5 g Acetanhydrid 9 Stunden erhitzt worden waren. Es hatten sich 4.5 g Anhydrid gebildet, welche nach der Aufspaltung Storaxsäure lieferten; die nicht in Anhydrid verwandelte Säure gab Storax- $\beta$ -säurekrystalle.

Die Sublimationsversuche an der Heterozimtsäure und der synthetischen Säure, die in sehr ausgedehntem Maßstab ausgeführt wurden, machen es wahrscheinlich, daß bei fortgesetzter Sublimation eine Umwandlung in Storaxsäure stattfindet. Es gelang, aus Hetero- $\beta$ -säure Sublimate zu erhalten, die, in Äther gelöst, nach der Verdunstung einestheils Hetero- $\beta$ -säure, anderenteils Hetero- $\alpha$ -säure lieferten. Bei wiederholter Sublimation wurden dann Sublimate gewonnen, die, aus Äther krystallisiert, Storaxsäurekrystalle ergaben.

Bei einem Versuche wurde synthetische Zimtsäure bis auf einen unwägbaren, infolge der unvermeidlichen Zersetzung bräunlich gefärbten Fleck in Sublimate verwandelt, die aus Äther in der Storaxsäure-Form herauskamen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **115**, 187 [1860]. <sup>2)</sup> Ebenda **117**, 34 [1861].

<sup>3)</sup> Ebenda **117**, 158.

Auch bei der Destillation der Zimtsäure erhält man leicht große, aber noch sehr dünne Tafeln von der Form der Storaxsäure, welche unzweifelhaft noch Heterosäure enthalten. Da sich aber die Zimtsäure bei der Destillation stark zersetzt, läßt dieser Versuch keinen Schluß zu bezüglich des zersetzten Anteils.

Eine Reihe von Beobachtungen legten die Vermutung nahe, daß auch bei der Destillation des Zimtsäureesters gleichzeitig mit der Trennung Umwandlung vor sich geht.

Der ausgeführte Sublimationsversuch und der Versuch mit Essigsäureanhydrid lassen sich meines Erachtens kaum anders erklären, als daß der Teil der synthetischen Zimtsäure, der nicht Storaxsäure ist, in Storaxsäure umgewandelt wird.

*b) Umwandlung der Storaxsäure in Hetero- $\beta$ -zimtsäure und in synthetische Zimtsäure.*

Bei allen bisherigen Versuchen hat sich die Storaxsäure als eine sehr stabile Säure erwiesen und es kostete viele Versuche, bis es gelang, Bedingungen zu finden, unter denen die Überführung in die beiden anderen Säuren gelang.

Sowohl beim Erhitzen des Storaxsäureesters (10 Stunden) als beim Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid (8 Stunden) findet eine Veränderung nach der synthetischen Säure hin nicht statt.

Auch beim Kochen mit 20-prozentiger Natronlauge während 36 Stunden bleibt die Storaxsäure unverändert<sup>1)</sup>, wie eine große Reihe von Versuchen ergeben hat.

Dagegen wird die Storaxsäure bei längerem Stehen ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte ganz allmählich in Hetero- $\beta$ -zimtsäure umgewandelt.

Die Umwandlung ist keine quantitative und auch die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Ausbeuten sind nicht gleich, so daß auch bei dieser Überführung noch unbekannte Faktoren wie die Belichtung in Frage zu kommen scheinen. Zwei neuerdings gleichzeitig ausgeführte Versuche ergaben, daß die Umwandlung bei Lichtabschluß nur zum allerkleinsten Teil gelingt.

Man suspendiert 30 g fein gepulverte Storaxzimtsäure in 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die Krystalle verlieren ihre Durch-

<sup>1)</sup> In einer früheren Abhandlung war mitgeteilt worden, daß Storaxzimtsäure durch kochende Natronlauge in synthetische Säure überführbar sei. Dieser erste Versuch war zu einer Zeit ausgeführt worden, als uns die  $\beta$ -Zimtsäure noch nicht bekannt war und es ist daher anzunehmen, daß, wie dies möglich erscheint, die Storaxzimtsäure in der  $\beta$ -Form mit synthetischer Zimtsäure verwechselt wurde.

sichtigkeit und lösen sich unter eigentümlichen Erscheinungen allmählich bei öfterem Schütteln im Laufe einiger Tage auf. Nach 4-wöchigem Stehen wird die braun gefärbte Lösung in viel Wasser gegossen. Dabei scheidet sich etwa ein Viertel der verwendeten Säure ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen wird die Säure aus heißem Wasser umkrystallisiert. Beim Abkühlen trübt sich die Lösung erst ölig, sodann scheidet sich ein Niederschlag ab, der die Eigenschaften der Hetero- $\beta$ -säure besitzt.

Die Säure ist schwefelfrei und gibt nach der Krystallisation aus Ligroin, woraus sie sich in schönen, kreidigen Warzen abscheidet, bei der Analyse die für Zimtsäure berechneten Werte:

$C_9H_8O_2$ . Ber. C 72.97, H 5.40.

Gef. » 73.09, » 5.47.

Bei der Krystallisation aus Äther verhält sich die Säure meist wie die durch Trennung gewonnene Hetero- $\beta$ -zimtsäure.

Häufig erhält man beim Verdunsten der ätherischen Lösung der zuerst aus Wasser krystallisierten Säure neben Krusten der Hetero- $\beta$ -zimtsäure noch glänzende Krystalle von der Form der Storaxsäure, welche sich leicht durch Auslesen trennen lassen. Öfter wurde auch bei der Krystallisation aus Äther der Übergang in Hetero- $\alpha$ -säure beobachtet.

Die durch Umwandlung erhaltene Hetero- $\alpha$ -säure gab, im Mischungsverhältnis 4 : 5 mit Storaxsäure aus Äther krystallisiert, synthetische Zimtsäure.

Noch viel merkwürdiger ist die im Folgenden beschriebene Überführung der Storaxzimtsäure in synthetische Zimtsäure. Oxydiert man Storaxzimtsäure in der Wärme mit Permanganat unter gleichzeitiger Wasserdampfdestillation, so erhält man fast immer einen Benzaldehyd, der bei der Perkinschen Reaktion nicht etwa Storaxsäure zurückliefert; vielmehr besitzt die gebildete Zimtsäure den typischen synthetischen Charakter.

Bei einem ersten Versuch, bei dem Storaxsäure in der Kälte mit einer unzureichenden Menge Permanganat oxydiert worden und der Benzaldehyd — nach dem Lösen des Braunsteins mit schwelliger Säure — mit Wasserdampf abgetrieben worden war, gab der entstandene Benzaldehyd bei der Kondensation Storaxzimtsäure.

Da der Storaxaldehyd möglicherweise empfindlich gegen Alkali ist, wurden eine große Reihe von Oxydationen, teils in der Kälte, teils in der Wärme, in Gegenwart von  $MgSO_4$  oder unter Zufließenlassen von Eisessig ausgeführt.

Bei 4 Versuchen gelang es, von den gewonnenen Aldehyden ausgehend Storaxsäure zu erhalten; bei allen anderen Versuchen aber

entstand typische synthetische Zimtsäure, aus der sich durch fraktionierte Fällung wieder Heterozimtsäure abscheiden ließ. Bei dieser Umwandlung der Storaxzimtsäure in synthetische Zimtsäure kann ich mir nicht vorstellen, daß das Molekül des abgespaltenen Benzaldehyds auch nur zum Teil eine Veränderung in seiner Zusammensetzung erfährt.

#### 5. Bildung von Storaxsäure aus gewöhnlichem Benzaldehyd bei der Perkinschen Reaktion in Gegenwart von Kupfer.

Obwohl die oben angeführten Versuche keinen Anhaltspunkt dafür liefern, daß unter abgeänderten Versuchsbedingungen bei der Perkinschen Reaktion aus synthetischem Benzaldehyd direkt Storaxsäure erhalten werden kann, so schien es doch nicht ausgeschlossen, daß bei der technischen Gewinnung zum Teil andere Reaktionsbedingungen obwalten, welche die Bildung der Heterozimtsäure entweder verhindern oder welche die sich vorübergehend bildende Heterosäure während der Reaktion zur Umwandlung in die stabilere Storaxsäure veranlassen.

Deshalb wurden eine Reihe von Präparaten synthetischer Zimtsäure, die von verschiedenen Firmen bezogen worden waren, der Untersuchung unterzogen.

Es stellte sich dabei heraus, daß die von der Firma Riedel erhaltene, jedoch von einer anderen, mir nicht bekannt gewordenen Firma dargestellte synthetische Zimtsäure aus Storaxsäure bestand.

Daß bei dieser unzweifelhaft nach der Perkinschen Reaktion gewonnenen Zimtsäure weder an eine Trennung der zuerst entstandenen synthetischen Zimtsäure, noch auch an die Verwendung von einem durch Trennung gewonnenen Storaxbenzaldehyd gedacht werden konnte, liegt auf der Hand, vielmehr mußte man annehmen, daß entweder der bei der Kondensation verwendete Benzaldehyd durch die besonderen Bedingungen bei der Darstellung direkt als Storaxbenzaldehyd erhalten worden war, oder aber, daß, trotz der mitgeteilten Versuche, Bedingungen möglich sind, welche es erlauben, aus käuflichem Benzaldehyd direkt Storaxzimtsäure zu gewinnen.

Um diese Fragen zu entscheiden, ließ ich mir von der Firma Riedel den zur Darstellung der von ihr bezogenen Zimtsäure verwandten Benzaldehyd beschaffen. Auf meine Anfrage wurde mir mitgeteilt, daß die Synthese nach der allgemein üblichen Perkinschen Methode erfolgt sei.

Eine in der gewöhnlichen Weise mit dem erhaltenen chlorfreien Benzaldehyd ausgeführte Kondensation lieferte jedoch gewöhnliche synthetische Zimtsäure.

Danach konnte die Bildung der Storaxsäure aus diesem Aldehyd nur auf bis jetzt noch unbekannte Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden.

Den Schlüssel zu dieses Rätsels Lösung lieferte endlich die Untersuchung einer ungereinigten synthetischen Zimtsäure einer mir befreundeten Firma. Diese Säure erwies sich gleichfalls als Storaxsäure. Die Firma war so freundlich, mir die bei der Reaktion verwendeten Mengen der Reagenzien, die Zeitdauer des Erhitzens und die Art der Aufarbeitung vertraulich mitzuteilen.

Ein Versuch, mit dem von der Firma verwendeten Benzaldehyd nach den Angaben der Firma ausgeführt, lieferte jedoch wiederum echte synthetische Zimtsäure.

Die von der Firma erhaltene rohe Zimtsäure war aber grünlich gefärbt und eine Untersuchung ergab das Vorhandensein einer recht beträchtlichen Menge von Kupfer in dem Präparat.

Diese Feststellung führte mich auf die Vermutung, daß bei der technischen Darstellung der Zimtsäure kupferne Gefäße Verwendung fänden und daß das Kupfer dabei eine noch unbekannte Wirkung ausüben könnte.

In der Tat gelang es dann durch Zusatz von Kupfer oder wasserfreiem Kupferacetat zu dem gewöhnlichen Reaktionsgemisch bei der Perkinschen Reaktion Storaxzimtsäure zu erhalten.

Auf eine Anfrage bei der Firma, welche mir die kupferhaltige Säure geliefert hatte, wurde mir mitgeteilt, daß die Darstellung der Zimtsäure tatsächlich in kupfernen Gefäßen vorgenommen wird. Ich halte es für sehr wohl möglich, daß auch der Zusatz von anderen Körpern einen ähnlichen Effekt haben wird.

6. Bildung der Storaxsäure bei der Kondensation des bei der Darstellung der synthetischen Zimtsäure unverändert gebliebenen Benzaldehyds.

In meiner ersten Abhandlung habe ich gezeigt, daß bei der Addition von unterchloriger Säure an synthetische Zimtsäure ein Teil der Zimtsäure nicht in Reaktion tritt und daß dieser Teil nach der Krystallisation aus siedendem Wasser sich als typische Hetero- $\beta$  zimtsäure erweist.

Es war daher von Interesse, zu prüfen, was für eine Zimtsäure der bei der Darstellung der synthetischen Zimtsäure unverändert gebliebene Benzaldehyd liefern würde.

Es wurde deshalb bei einer großen Reihe von Synthesen der mit Wasserdampf abdestillierte Benzaldehyd in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Der zurück-



bleibende Benzaldehyd wurde, ohne daß er von Essigsäure befreit wurde, direkt in die Perkin'sche Reaktion gebracht.

In allen Fällen (der Versuch wurde mindestens zehnmal ausgeführt) entstand schöne Storaxsäure. Auch der bei dieser Kondensation nicht in Reaktion getretene Benzaldehyd ergab, aufs neue in die Perkin'sche Reaktion gebracht, Storaxsäure.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß durch diese Art der fraktionierten Kondensation des synthetischen Benzaldehyds eine Trennung nach der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, und eine Reihe von Beobachtungen scheinen diese Annahme zu bestätigen.

## 7. Schluß.

Zum Schluß stelle ich die verschiedenen Gewinnungs- und Entstehungsweisen der Storaxsäure, der synthetischen und der Hetero- $\beta$ -zimtsäure nochmals zusammen:

### I. Storaxzimtsäure.

1. Aus natürlichen Quellen.
2. Aus synthetischer Zimtsäure
  - a) durch Krystallisation.
  - b) durch die Esterdestillation,
  - c) durch fraktionierte Fällung,
  - d) über die Phenylpropioisäure.
3. Aus Storaxaldehyd, der gewonnen wird
  - a) aus natürlichem, blausäurehaltigem Benzaldehyd Gehe,
  - b) aus käuflichem Benzaldehyd durch Destillation,
  - c) durch Oxydation der Storaxsäure,
  - d) durch Kondensation des wiedergewonnenen Benzaldehyds bei der Darstellung der synthetischen Säure.
4. Aus käuflichem Benzaldehyd bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferacetat.
5. Aus natürlicher Allosäure durch Umlagerung.
6. Aus schwer löslicher Benzalmalonsäure.
7. Durch Umwandlung bei der Sublimation.
8. Durch Umwandlung der synthetischen Säure mit Acetanhydrid.
9. Aus Storaxsäuredibromid.
10. Aus synthetischer Storax- und Hetero-phenylpropioisäure.

### II. Synthetische Zimtsäure.

1. Aus käuflichem Benzaldehyd.
2. Aus blausäurefreiem Benzaldehyd.
3. Aus Benzaldehyd, der bei der Oxydation der Storaxsäure in der Hitze entsteht, ohne Neutralisation des Alkalis.

4. Aus Bluteiweiß.
5. Aus Heteropropiolsäure.
6. Aus synthetischer  $\beta$ -Bromzimsäure.
7. Aus Benzalaceton.
8. Aus dem Gemisch der schwerer und leichter löslichen Benzal-  
malonsäure.
9. Durch Mischung von Hetero- $\alpha$ -säure und Storax- $\alpha$ -säure.

### III. Hetero- $\beta$ -zimsäure.

1. Aus synthetischer Zimsäure durch Trennung
  - a) durch Krystallisation,
  - b) durch Destillation,
  - c) durch fraktionierte Fällung (Ber. C 72.97, H 5.40. Gef.  
C 72.87, H 5.26),
  - d) bei der Addition von ClOH zurückgeblieben.
2. Aus Heterophenylpropiolsäure.
3. Aus Heterodibromid.
4. Aus synthetischer und Storaxzimsäure mit konzentrierter  
Schwefelsäure in der Kälte.
5. Aus Heterosäure über Heterobenzaldehyd.
6. Aus Heterobenzaldehyd, der aus künstlichem und natürlichem  
Benzaldehyd herausdestilliert wurde.
7. Aus leicht löslicher Benzalmalonsäure.

Aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial ergibt sich, daß die synthetische Zimsäure von der Storaxzimsäure verschieden ist. Sie stellt ein Gemisch von Storaxzimsäure und einer bisher unbekannt gebliebenen organischen Säure vor, von der sich die Storaxzimsäure trennen läßt. Die nach der vollständigen Abtrennung der Storaxzimsäure aus der synthetischen Säure erhaltene Begleitsäure ist in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden von der Storaxsäure und der synthetischen Zimsäure. Die Analysen stimmen auf die Formel  $C_9H_8O_2$  und ich habe für die Begleitsäure daher den Namen Heterozimsäure gewählt.

Die Umwandlungen der untersuchten verschiedenen Zimsäuren (Storaxzimsäure, synthetische Zimsäure und Heterozimsäure) in die Dibromide und Brommilchsäuren und die Zurückgewinnung der angewandten Zimsäuren mit unveränderten Eigenschaften aus diesen Derivaten, die Zurückgewinnung der synthetischen Zimsäure aus einheitlich krystallisierter  $\beta$ -Bromzimsäure, die aus synthetischer Säure dargestellt worden war, ferner die Tatsache, daß man vom Heterozimsäureester über die zugehörige Phenylpropiolsäure

zur Heterozimtsäure zurückgelangen kann, zeigen, daß die Begleitsäure fähig sein muß, alle die genannten Umwandlungen mitzumachen. Sie kann daher nur eine Acrylsäure mit einem aromatischen Rest sein.

Würde die Ursache der Verschiedenheit der Zimtsäure von der Acrylsäuregruppe abhängig sein, so dürfte aus der Heterosäure auf dem Wege über die Phenylpropionsäure unter keinen Umständen Heterosäure zurückgebildet werden können; mithin muß sie in dem mit der Acrylsäuregruppe vereinigten aromatischen Rest aufzufinden sein.

Abgesehen von der durch die Analyse gegebenen Annahme von Isomerie bleibt daher nur übrig, als Ursache der Verschiedenheit von Storaxzimtsäure einerseits, synthetischer und Heterozimtsäuren andererseits in letzteren beiden Säuren die Beimengung kleinster, durch die Analyse nicht nachweisbarer Mengen einer substituierten Zimtsäure oder einer Acrylsäure mit einem, dem Phenyl ähnlichen Rest, wie dem Thiophenrest, in Betracht zu ziehen.

Da der natürliche, blausäurefreie Benzaldehyd, welcher frei von Schwefel, Halogen und Stickstoff ist, bei der Perkinschen Reaktion typische synthetische Zimtsäure liefert, aus welcher sich durch Trennung Heterosäure und Storaxsäure herausarbeiten läßt, so fallen alle schwefel-, halogen- und stickstoffhaltigen Acrylsäuren außer Betracht.

Das Nichtvorhandensein von methoxyl-, hydroxyl- und methylsubstituierten Zimtsäuren wurde durch Darstellung von Mischungen dieser Säure mit Storaxsäure und darauf folgende Trennung bewiesen. Es zeigte sich zwar, daß einige der untersuchten substituierten Zimtsäuren in verhältnismäßig geringen Mengen (1%) das Krystallisationsvermögen der Storaxsäure beeinflussen, doch gelang es in keinem Fall, eine Mischung zu erzielen, welche den Charakter der synthetischen Zimtsäure besaß. Besonders deutlich treten die Unterschiede bei der Trennung durch fraktionierte Fällung in Erscheinung.

Da eine Beimengung von Methylzimtsäure am schwersten durch die Analyse festgestellt werden kann, so wurde eine Mischung von 5 % *p*-Methylzimtsäure und 95 % Storaxsäure getrennt und es zeigte sich, daß man die sehr viel höher schmelzende Methylzimtsäure wieder herausarbeiten kann.

Da die Terephthalsäure in Äther unlöslich, die Benzoessäure leicht löslich ist, so daß sich mit Hilfe der Löslichkeit noch bequem 1 % Terephthalsäure in Mischung mit Benzoessäure nachweisen läßt, so kann man auf diesem Wege durch Untersuchung der nach vollständiger Oxydation des synthetischen Benzaldehyds erhaltenen Säure ohne Schwierigkeit zeigen, daß diese frei von Terephthalsäure ist und

somit auch der synthetische Benzaldehyd keinen *p*-Alkylbenzaldehyd enthält.

Die einwandfrei bewiesenen genetischen Beziehungen der Zimtsäuren von verschiedenen Eigenschaften zu den bei der Kondensation verwendeten Benzaldehyden zeigen, daß die Verschiedenheit mit dem Benzaldehyd in das Molekül der Zimtsäure hereingebracht wird.

Daß bei der Darstellung der synthetischen Zimtsäure substituierte Benzaldehyde irgend welcher Art nicht in Frage kommen, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Fraktion des natürlichen Benzaldehyds Gehe, welche bei der Kondensation Storaxsäure liefert, nach der Blausäure-Entziehung synthetische Zimtsäure gibt. Bei dem Verfahren der Blausäure-Entziehung ist aber eine Veränderung des Benzaldehyds in seiner Zusammensetzung weder durch Substitution noch sonst wie denkbar.

Auch die Tatsache, daß Storaxsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter gleichzeitiger Wasserdampfdestillation in den meisten Fällen Benzaldehyd liefert, aus dem bei darauf folgender Kondensation synthetische Zimtsäure entsteht, läßt sich nicht durch die Annahme des Eintritts irgend eines Substituenten erklären, vielmehr muß angenommen werden, daß die so gebildete synthetische Zimtsäure aus lauter gleich konstituierten Molekülen, die jedoch, wie die Trennung beweist, verschiedene Eigenschaften besitzen, besteht.

Auch die Bildung schwefelfreier Heterozimtsäure aus Storaxsäure durch konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte läßt nicht die Annahme zu, daß bei dieser Behandlung ein Substituent in das Molekül der Zimtsäure eingetreten ist.

Damit dürfte die nächstliegende Annahme, die Verschiedenheit der Zimtsäuren beruhe auf Beimengung einer nicht isomeren Begleit-säure, endgültig widerlegt sein.

Da aus der Hetero- $\beta$ -zimtsäure durch fraktionierte Fällung Storax-zimtsäure nicht mehr zu erhalten ist, muß man annehmen, daß sie keine mehr enthält, daß sie vielmehr eine neue Zimtsäure vorstellt.

Weiter wäre es denkbar, für die Verschiedenheit der Zimtsäuren Polymerie oder Polymorphie verantwortlich zu machen.

Polymerie kann deshalb nicht in Frage kommen, da die polymeren Zimtsäuren bei der Oxydation keinen Benzaldehyd liefern und es deshalb nicht möglich wäre, die Heterozimtsäure auf dem Wege über den durch Oxydation gewonnenen Benzaldehyd zu regenerieren. Auch die sonst festgestellten genetischen Beziehungen von Benzaldehyden und Zimtsäuren schließen nicht nur Polymerie, sondern ganz besonders auch Polymorphie aus, da sich weder Polymerie noch Poly-

morphie in den flüssigen Benzaldehyden erhalten könnte. Die Verschiedenheit von Storaxbenzaldehyd und synthetischem Aldehyd erhält sich auch nach der Reinigung durch die Bisulfitverbindung.

Da es nicht möglich war, die synthetische Zimtsäure oder die Heterozimtsäure wegen der Kleinheit der Krystalle zu messen, wurden die besser krystallisierten Dibromide von Storaxsäure, synthetischer Zimtsäure und Heterozimtsäure, aus denen sich die angewandten Säuren, wie gezeigt, unverändert regenerieren lassen, von Hrn. Richarz in dem unter Leitung von C. Hintze stehenden mineralogischen Institut der Universität Breslau einer eingehenden, vergleichenden Untersuchung unterworfen.

Beiden Herren spreche ich für die wertvolle Unterstützung bei meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aus. Im Nachfolgenden teile ich die mir übermittelte Tabelle (S. 2668) und die daraus sich ergebenden Schlüsse mit.

»Aus der Tabelle, in der die krystallographischen Elemente der behandelten Dibromide zum Vergleich zusammengestellt sind, ist ersichtlich, daß die Dibromide der Heterozimtsäure in der Achsenschiefe und im Achsenverhältnis vom synthetischen und vom Storaxpräparate abweichen, im optischen Achsenwinkel dagegen nur von letzterem. Das Storaxzimtsäuredibromid und das synthetische Zimtsäuredibromid zeigen nur im optischen Achsenwinkel eine Differenz. Mit den Angaben über die gleichzeitige Entstehung der Storaxzimtsäure und der Heterozimtsäure (Zerfall der synthetischen Säure, diese Berichte **42**, 502 [1909]), scheinen die oben über die Dibromide gewonnenen Resultate im Einklang zu stehen. Das Dibromid der synthetischen Säure, die in Storaxzimtsäure und Heterozimtsäure zerfällt, nähert sich im Achsenverhältnis dem Storaxzimtsäuredibromid und hat mit diesem die Achsenschiefe und mit dem Heterozimtsäuredibromid den optischen Achsenwinkel gemeinsam.

»Es dürfte also in ihm sowohl Storaxzimtsäuredibromid wie auch Heterozimtsäuredibromid vereinigt vorhanden sein. Für diese Annahme spricht das stets gestörte Achsenbild des synthetischen Präparats, das auf eine nicht einheitliche Substanz hinweist. Das Interferenzbild des Heterodibromids erschien stets klar und deutlich. Das Achsenbild des Storaxdibromids wurde freilich auch nicht immer ungestört beobachtet — jedenfalls enthielt dieses noch Spuren von Heterodibromid — das Präparat aus Kirschchlorbeeröl aber, welches aus Storaxzimtsäure hergestellt war, die aus der durch Kondensation von Kirschchlorbeeröl Schimmel gewonnenen Zimtsäure durch fraktionierte Fällung herausgearbeitet worden war, zeigte ein schönes ungestörtes Bild.«

Tabelle der krystallographischen Elemente der Zimtsäure-dibromide.

	Achsen- schiefe	Achsenverhältnis	opt. Achsen- winkel im Ced.-Öl
Storaxdibromid aus dest. Storaxester . . . . .	78° 17'	a:b:c = 0.24300:1:0.33670	46° 34' app.
Storaxdibromid aus Storaxsäure aus Äther-Alkohol, Frakt. 3. . . . .	79° 16 $\frac{1}{2}$ '	a:b:c = 0.24125:1:0.35533	45° 51' app.
Storaxdibromid aus Hondurasbalsam . . . . .	—	—	46° 50'
Storaxdibromid aus Storaxzimts. aus Kirschlorbeeröl getrennt. . . . .	—	—	46° 48'
Storaxdibromid aus Storaxzimts. aus schwer löslicher Benzalmalonsäure . . . . .	—	—	46° 57'
Synthetisches Dibromid aus synthetischer Säure Kahlbaum . . . . .	78° 38'	a:b:c = 0.24239:1:0.35131	55° 50' app.
Synthetisches Dibromid aus synthetischem Benzaldehyd Schimmel (natürlich) dargestellt . . . . .	77° 37 $\frac{1}{2}$ '	a:b:c = 0.23916:1:0.34693	57° 2' app.
Synthetisches Dibromid aus Zimtsäure, regeneriert aus synthetischer Phenylbrommilchsäure . . . . .	—	—	56° 52' app.
Heterozimtsäuredibromid Kahlbaum . . . . .	82° 29'	a:b:c = 0.25738:1:0.33346	55° 45'
Heterozimtsäuredibromid aus Benzaldehyd nat. Schimmel . . . . .	82° 30'	a:b:c = 0.25521:1:0.33164	55° 42'
Heterozimtsäuredibromid aus Heterosäure aus synthetischer Säure mit SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> umgewandelt . . . . .	—	—	58° 48'
Heterodibromid aus Heterosäure aus Storaxsäure mit SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> umgewandelt . . . . .	—	—	58°

Äußerlich unterscheiden sich, wie in der zweiten Abhandlung erwähnt, die Krystalle der Dibromide vorwiegend in ihrem Dicken- und Größenwachstum.

Mit den Befunden des Hrn. Richarz bei den Dibromiden scheint mir die Beobachtung des Hrn. Böggild<sup>1)</sup> in Übereinstimmung zu stehen, wonach sich die Isozimtsäure (E), aus natürlicher Allozimtsäure gewonnen, von der durch Haushofer gemessenen Isozimtsäure, welche mein Vater aus synthetischer Zimtsäure dargestellt hatte, gleichfalls in der Lage der optischen Achsen unterscheidet.

Da sich aus synthetischer Zimtsäure durch fraktionierte Fällung der Natriumsalzlösung mit Salzsäure Storaxzimtsäure und Heterozimtsäure herausarbeiten läßt, wobei die Heterozimtsäure zuerst fällt und danach als schwächere Säure zu gelten hat, mußte es gelingen, auch bei der Bestimmung der Leitfähigkeit Unterschiede aufzufinden.

Hr. Dr. Bube im physikalisch-chemischen Institut in Leipzig hat in dankenswerter Weise die Leitfähigkeit der verschiedenen Zimtsäuren gemessen und teilte mir darüber Folgendes mit:

Leitfähigkeit isomerer Zimtsäuren,  
von K. Bube.

Es sollten zunächst  $n_{320}$ -Lösungen der Säuren hergestellt werden, indem die Säuren (0.2313 g auf 500 ccm) mit Leitfähigkeitswasser bei 25° im Thermostaten gehalten wurden. Da trotz häufigen Schüttelns selbst nach mehreren Tagen keine völlige Auflösung eintrat, wurden die Kolben in ein Wasserbad von 39—43° gebracht, wo die Auflösung in den nachfolgend angegebenen Zeiten erfolgte:

Storax- $\alpha$ -säure: Vom 9. 1. — 14. 1. bei 25°, geringer Teil gelöst; vom 14. 1. 2<sup>h</sup> nachm. im Wasserbad von 40°, nach 12 Stdn. Auflösung unvollständig; am 15. 1. 3<sup>h</sup> nachm. Auflösung praktisch vollendet.

Storax- $\beta$ -säure  $n_{320}$ : Vom 17. 1. abends bis 20. 1. nachm. bei 40°.

Hetero- $\alpha$ -säure: Vom 14. 1. 5<sup>h</sup> nachm. bis 15. 1. 3<sup>h</sup> nachm. bei 25°, dann bis 16. 1. 10<sup>h</sup> vorm. bei 40°.

Hetero- $\beta$ -säure: Wie Hetero- $\alpha$ -säure.

Storax- $\beta$ -säure  $n_{256}$ : Vom 14. 1. 5<sup>h</sup> nachm. bis 15. 1. 3<sup>h</sup> nachm. bei 25°, bis 17. 1. 10<sup>h</sup> morg.; am 16. 1. 12<sup>h</sup> abds. Auflös. unvollst.

Die Lösungen wurden in den 25°-Thermostaten gebracht, nach Temperatureinstellung zur Marke aufgefüllt und sogleich die Leitfähigkeit bestimmt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 188 [1909].

Storax- $\alpha$ -säure.Lösung 3<sup>15h</sup> in den Thermostaten gebracht:

Datum	Zeit	Temperatur	v	m <sub>v</sub>	K
15. 1.	3 <sup>50h</sup>	25.01 <sup>0</sup>	320 L	0.038100	—
	4	25.01	320	0.038196	0.00362
	4 <sup>17</sup>	25.01	638.1	0.052703	0.00361
	4 <sup>30</sup>	—	1268	0.072933	0.00371
	6 <sup>5</sup>	—	1268	0.072601	
16. 1.	10 vm.	—	1268	0.072076	} geimpfte Lösung
22. 1.	11 vm.	24.97	320	0.038611	
	9 <sup>15</sup> abs.	—	320	0.038769	

v = Verdünnung in l. m<sub>v</sub> = molek. Leif. K = 100 k.Storax- $\beta$ -säure.1. Versuch. Lösung 11<sup>25h</sup> in den Thermostaten gebracht:

17. 1.	11 <sup>46</sup> vm.	24.97 <sup>0</sup>	256 L	0.034570	—
	12 <sup>02</sup>	24.97	256	0.034570	0.00366 <sup>1)</sup>
	12 <sup>40</sup>	24.96	511.1	0.045546	0.00330
	1 <sup>7</sup>	24.96	1019	0.063413	0.00340

2. Versuch. 4<sup>15h</sup> in den Thermostaten gebracht:

20. 1.	4 <sup>40</sup>	24.98 <sup>0</sup>	320 L	0.038802	0.00374
	5	24.98	638.1	0.054723	0.00391
	5 <sup>30</sup>	24.98	1269	0.077449	0.00425
	6 <sup>05</sup>	24.98	2515	0.010228	0.00407
	9 <sup>30</sup>	24.97	320	0.038514	—
22. 1.	12 <sup>30h</sup> mitt.	24.97 <sup>0</sup>	320 L	0.038977	} geimpft
	10 abs.	24.97	320	0.038983	

Hetero- $\alpha$ -säure.Lösung 10<sup>h</sup> vm. in den Thermostaten gebracht:

16. 1.	10 <sup>55h</sup> vm.	24.98 <sup>0</sup>	320 L	0.037556	0.00349
	11 <sup>20</sup>	24.98	638.1	0.051804	0.00348
	11 <sup>45</sup>	24.98	1269	0.072204	0.00363
	12 <sup>15</sup>	24.98	2515	0.09690	0.00359
	12 <sup>30</sup>	24.98	320	0.037421	
	2 <sup>15</sup> nm.	24.98	320	0.037374	} geimpft
22. 1.	1 <sup>h</sup> mitt.	24.97	320	0.036784	
	10 abs.	24.97	320	0.036753	

<sup>1)</sup> Da die Lösung auskristallisiert war, nochmals auf 40<sup>0</sup>.



Hetero- $\beta$ -säure.Lösung 12<sup>15</sup>h in den Thermostaten gebracht:

Datum	Zeit	Temperatur	v	m <sub>v</sub>	K
16. 1.	2 <sup>55</sup> h	24.98 <sup>0</sup>	320 L	0.038068	0.00359
	3 <sup>20</sup>	24.98	638.1	0.052643	0.00360
	3 <sup>15</sup>	24.98	1269	0.071749	0.00357
	4	24.98	2515	0.09692	0.00359
	1 <sup>30</sup> abds.	24.96	2515	0.09691	0.00359
	12 »	24.96	320	0.038281	} geimpft
22. 1.	1 <sup>15</sup> mitt.	24.97	320	0.038621	
	10 abds.	24.97	320	0.038378	

Die Tatsache, daß sich die Säuren auch bei 40° erst nach den angegebenen langen Zeiten lösen, läßt mich vermuten, daß man es nicht mit einer reinen Auflösung zu tun hat, sondern mit einer Umsetzung unter dem Einfluß des Wassers, wofür auch die Leitfähigkeitswerte sprechen. Es erscheint deshalb nicht unbedenklich, daß die Säuren vor ihrer Messung längere Zeit bei 40° gehalten wurden. Um zu prüfen, ob sich eine wesentliche Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit einstellt, habe ich die Lösungen einerseits möglichst bald nach dem Einbringen in den Thermostaten untersucht, andererseits jeweils mehrere Stunden darnach, und schließlich alle nochmals am 22. 1., also mehrere Tage nach der Abkühlung auf 25°, geprüft. Die Änderungen betragen nur 1–2 % und sind positiv bei Storax- $\alpha$ -, Storax- $\beta$ - und Hetero- $\beta$ -säure, negativ bei Hetero- $\alpha$ -säure.

Da sich die Säuren bei 25° nicht lösten, prüfte ich umgekehrt die bei 40° hergestellten Lösungen darauf, ob sie bei Zimmertemperatur übersättigt waren. Es wurden je 2 Proben in Reagensgläsern mit Glasstopfen auf Zimmertemperatur (18–20°) gekühlt und davon je eine mit der betreffenden Säure geimpft.

	geimpft	nicht geimpft
Storax- $\alpha$ -säure $n_{320}^{1/}$ angesetzt: 15. 1., 3 <sup>15</sup> h		
15. 1. 6 h	deutliche Ausscheidung	keine Ausscheidung,
16. 1. morgens	» »	deutl. »
22. 1.	» »	» »
Storax- $\beta$ -säure $n_{256}^{1/}$ beim Abkühlen auf 25° ohne Keim-Ausscheidung, » » » $n_{320}^{1/}$ angesetzt: 20. 1., 4 <sup>15</sup> h 15 h		
20. 1., 9	deutliche Ausscheidung	keine Ausscheidung
22. 1.	» »	deutl. »

	geimpft	nicht geimpft
Hetero- $\alpha$ -säure $n_{/320}$ angesetzt; 16. 1., 10 h		
16. 1., 2 $\frac{1}{2}$ h nachm.	keine deutl. Ausscheid.	keine deutl. Ausscheid.
22. 1.	» » »	» » »
Hetero- $\beta$ -säure $n_{/320}$ angesetzt; 16. 1., 12 $\frac{15}{h}$		
16. 1., 2 $^{40}$ h nachm.	schwache Ausscheidung	keine Ausscheidung
22. 1.	deutliche »	schwache »

Da die Storax- $\alpha$ -säure in der Konzentration  $n_{/320}$  bereits Krystalle ausscheidet, so scheint die Löslichkeit geringer als 1:2111 zu sein, da nach dieser die gesättigte Lösung  $n_{/312}$  sein müßte.

Um zu prüfen, ob auch bei 25° die  $n_{/320}$ -Lösungen übersättigt waren, habe ich die 4 Lösungen am 22. 1. geimpft und nach 9—10 Stunden ihre Leitfähigkeit wieder bestimmt. Nur Storax- $\alpha$ -säure hatte wenige Krystalle ausgeschieden. Die Leitfähigkeiten zeigten sich nach dem (allerdings ziemlich kurzen) Zeitraum von 9—10 Stunden nur unwesentlich verändert.

Da Storax- $\alpha$ -, Hetero- $\alpha$ - und Hetero- $\beta$ -säure sich in der Leitfähigkeit nicht wesentlich unterscheiden, so könnte man vermuten (was allerdings nur durch weitere Versuche entschieden werden könnte), daß die Lösungen nach der stattgefundenen Vorbehandlung bei 40° im wesentlichen gleich wären. Dies könnte dadurch bedingt sein, daß sich bei der langsamen Auflösung ein Gleichgewicht zwischen der betreffenden Säure und einer der beiden anderen (oder auch noch einer weiteren Zimtsäure, etwa der, für die Ostwald K zu 0.00355 bestimmte) herstellte, die vorherrschte und die Leitfähigkeit vorwiegend bestimmte. Im ersten Falle müßte dann jede der Lösungen auf Zusatz von Keimen einer Modifikation Krystalle ausscheiden. Es wurden von jeder der vier  $n_{/320}$ -Lösungen vier Proben mit Storax- $\alpha$ -, Storax- $\beta$ -, Hetero- $\alpha$ - und Hetero- $\beta$ -säure geimpft.

Es zeigte sich jedoch, daß alle 8 Proben der Storaxsäuren bei dieser Konzentration und bei 19° auskrystallisierten, während die Heterosäuren auch nach 19 Stunden keine oder nur minimale Ausscheidungen ergaben. Ob in allen 4 Fällen bei der Storax- $\alpha$ -säure nur Storax- $\alpha$ -säure und bei der Storax- $\beta$ -säure nur Storax- $\beta$ -säure ausgefallen war, wurde nicht mikroskopisch festgestellt. Jedenfalls läßt sich sagen, daß die Heterosäuren in Bezug auf Storax- $\alpha$ - und Storax- $\beta$ -säure nicht übersättigt sind. Man könnte allerdings auch annehmen, daß die Säuren gleichartig sind, und daß nur durch einen Nebenumstand die Ausscheidungsgeschwindigkeit bei den Heterosäuren herabgesetzt wäre.

## Fehlergrenzen:

Die Verdünnung wurde mit ausgewogenen Pipetten unter Berücksichtigung der Fehler vorgenommen; die Lösungen sämtlich bei 25° bereitet. Die  $m_v$ -Werte sind stets das Mittel aus drei mit verschiedenen Widerständen ausgeführten Messungen, die von einander um 1 bis höchstens 2 ‰ abweichen. Die Mittel der K-Werte, sowie die Einzelwerte bei den verschiedenen Säuren zeigen Abweichungen, die in der Methode begründet sind; die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers beträgt bei  $\frac{1}{320}$ -Lösungen ca. 1 ‰, bei  $\frac{1}{2515}$ -Lösungen ca. 4 ‰ der spezifischen; hinzukommt die große Empfindlichkeit der K-Werte gegen geringe Verunreinigungen. Die Bestimmung der K-Werte bei der Storax- $\beta$ -säure bedarf noch der Wiederholung.

Die Endleitfähigkeit  $m_v$  wurde von dem Natriumsalz der Zimtsäure ausgehend (Kohlrausch-Holborn, S. 169, Tab.) zu

$$m_v = 1H + 1C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COO = 347 + 27.7 = 374.7$$

angenommen.

Es ergibt sich daraus, daß die Unterschiede in der Säurestärke zwar nicht sehr groß sind, sie genügen aber, um die Trennung durch fraktionierte Ausfällung zu ermöglichen.

Es mag hier daran erinnert werden, daß auch die Iso- und Allozimsäure früher von Ostwald<sup>1)</sup> gemessen wurden und entsprechend der auch sonst von Liebermann festgestellten verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit, z. B. bei der Reduktion<sup>2)</sup> und der Umwandlung durch konzentrierte Schwefelsäure<sup>3)</sup>, verschieden gefunden wurde.

$$\text{Isozimsäure K} = 0.0158,$$

$$\text{Allozimsäure K} = 0.0138.$$

Nach alledem läßt sich weder an der Existenz noch an der chemischen Verschiedenheit der isomeren Zimtsäuren zweifeln.

Ein Umstand aber, der früher die Erforschung der labilen Zimtsäuren verzögert hat, macht sich auch bei der Erforschung der stabileren Zimtsäuren oft recht störend und die Untersuchung sehr erschwerend geltend. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß es auf diesem Gebiete wegen der häufig neben der Trennung erfolgenden Umwandlung sehr schwierig ist, genaue und absolut sicher zu treffende Bedingungen zur Gewinnung der verschiedenen Zimtsäuren anzugeben.

Für die Nachprüfung der Untersuchung erscheint es mir daher zweckmäßig, sowohl diejenigen Reaktionen und Trennungen, bei denen bei sehr häufiger Wiederholung stets gleich gute Resultate erhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 1106 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **23**, 512, 2512, Abs. 3 [1890].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **23**, 2512 [1890].

wurden, als auch die, welche ausnahmsweise einmal versagten, d. h. nicht die erwartete, sondern eine der anderen Zimtsäuren ergaben, zusammenzustellen.

Als konstant verlaufend und besonders beweisend für die Trennbarkeit der synthetischen Zimtsäure in zwei verschiedene Bestandteile kommt die fraktionierte Fällung der synthetischen Zimtsäure in Betracht. Es empfiehlt sich, etwa 20 g in 10 gleichen Fraktionen zu fällen unter den früher beschriebenen Maßregeln.

Auch durch die Trennung des synthetischen Zimtesters durch Destillation gelang es stets, wenn auch mit wechselnder Ausbeute, Heterozimtsäure zu gewinnen.

Der von Gehe bezogene natürliche, noch blausäurehaltige Benzaldehyd lieferte bei allen Versuchen dünnflüssige Storaxsäure, aus dem unter 178° übergehenden Anteil wurde stets Storaxsäure in den schönen, charakteristischen, dicken und stark lichtbrechenden Krystallen erhalten.

Während der zuerst von der Firma Schimmel & Co. bezogene, natürliche blausäurefreie Benzaldehyd und desgleichen ein Präparat von Kirschlorbeeröl fast einheitliche Heterozimtsäure geliefert hatte, gaben alle übrigen sehr zahlreich bezogenen Proben des natürlichen Benzaldehyds Schimmel und des Kirschlorbeeröls typische synthetische Zimtsäure.

Storaxsäure wurde bei der Perkinschen Reaktion immer erhalten, wenn der bei der ersten Kondensation unverändert gebliebene Benzaldehyd von neuem in Reaktion gebracht wurde.

Ferner gelang es, so oft der Versuch angestellt wurde, aus jedem Benzaldehyd einen höchst siedenden Anteil herauszuarbeiten, der bei der Kondensation Heterosäure lieferte.

Dagegen gelang es nur in verhältnismäßig wenig Fällen, bei der Oxydation der Storaxzimtsäure Benzaldehyd zu erhalten, der bei darauf folgender Kondensation wieder Storaxsäure lieferte. Sehr viel öfter gab der durch Oxydation gebildete Aldehyd typische, synthetische Zimtsäure.

Ob die Umwandlung des natürlichen, vorzugsweise aus Storaxaldehyd bestehenden Bittermandelöls bei der Blausäure-Entziehung immer konstant verläuft, kann ich nach den wenigen Versuchen nicht behaupten.

Auch die Umwandlung der Storaxsäure und der synthetischen Zimtsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in Heterozimtsäure verläuft, wie erwähnt, leider nicht immer mit gleich gutem Resultat.

Sehr wechselnde Resultate erhält man auch bei der Darstellung der Zimtsäure aus Benzalaceton und Benzalmalonsäure und

ebenso bei der Darstellung der Zimtsäure aus der aus Heterozimtsäure dargestellten Phenylpropionsäure.

Gerade der Umstand, daß bei Anwendung des nämlichen Ausgangsmaterials unter scheinbar gleichen Bedingungen verschiedene Resultate erhalten werden können, veranlaßte mich von Anfang an die Annahme zu machen, daß die Verschiedenheit der erhaltenen Reaktionsprodukte auf Isomerie zurückzuführen sei und daß es sich nicht um Entstehung verschieden zusammengesetzter Körper handeln könne.

Eine endgültige Erklärung für dieses merkwürdige Erscheinungsbereich geben zu wollen, halte ich noch nicht an der Zeit.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

**395. Leonhard Wacker: Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Molekulargröße von Kohlehydraten. (Unterscheidung der primären von den sekundären und tertiären Alkoholen.)**

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 28. Juni 1909.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand wurde eine Methode beschrieben, nach welcher aus den verschiedenartigsten Kohlehydraten durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure in alkalischer Lösung bzw. Suspension Farbstoffe von nahezu gleicher Nuance erhalten werden, so daß sie bezüglich der Intensität verglichen werden können. Es zeigte sich dabei, daß Kohlehydratlösungen, welche die gleiche Anzahl Moleküle enthalten, Farblösungen von konstanter Farbstärke<sup>2)</sup> liefern, so daß der Weg gegeben war, auf diese Weise die Molekulargröße von Kohlehydraten unbekannter Konstitution, auch kolloidaler Natur, zu ermitteln. Im allgemeinen war die Reaktionsgeschwindigkeit, außer von der Konzentration, auch abhängig von der Molekulargröße, doch waren Ausnahmen hiervon z. B. auch bei den primären Alkoholen zu konstatieren.

Die konstante Farbstärke aus molekularen Mengen der verschiedenen Monosen und Polysaccharide läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß immer die gleiche Anzahl chromophorer Gruppen in das Farbstoffmolekül eintritt und jeweils nur die endständige Aldehyd-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 266 [1908].

<sup>2)</sup> Auch bei den primären Alkoholen liegen ähnliche Verhältnisse vor, jedoch nicht so gut übereinstimmend, wie bei der Mehrzahl der Kohlehydrate.