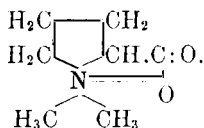


Ferner wurde auch das Platindoppelsalz in der oben angegebenen Weise dargestellt und wieder mit gleichem Erfolge Identitätsproben mit dem Vergleichspräparate ausgeführt.

Schon die Entdecker des Stachydrins, A. v. Planta und E. Schulze¹⁾, haben darauf aufmerksam gemacht, daß diese Base in ihrem Verhalten dem Betain sehr ähnlich ist. Man kann noch hinzufügen, daß es auch mit dem Trigonellin, dem Methylbetain der Nicotinsäure, sehr viel Ähnlichkeit besitzt. Es ist daher gerechtfertigt, das Stachydrin als ein Betain zu betrachten und ihm die folgende Konstitutionsformel zu geben:



Diese Formel haben wir schon in unserer vorläufigen Mitteilung als eine für das Stachydrin sehr wahrscheinliche hingestellt. Sie kann jetzt als bewiesen betrachtet werden.

Die bei Erforschung der Konstitution des Stachydrins erhaltenen Resultate müssen zu der Vorstellung führen, daß die Bildung dieser Base in den Pflanzen mit dem Abbau der Eiweißstoffe im Zusammenhang steht. Eine Stütze für diese Annahme liegt in der Tatsache, daß im Saft der Stachys-Knollen neben Stachydrin Stickstoffverbindungen nachgewiesen sind, die mit Sicherheit für Produkte des Eiweißabbaues erklärt werden können, nämlich Glutamin, Tyrosin und Arginin.

680. C. Liebermann und H. Trucksäß: Über die Allo- und die Isozimtsäuren²⁾.

(Eingegangen am 24. November 1909; vorgetragen in der Sitzung am 22. November 1909 von Hrn. C. Liebermann.)

Für die weitere Feststellung der gegenseitigen Beziehungen der Allo- und Isozimtsäuren, namentlich aber auch für den erwünschten späteren Vergleich ihrer physikalischen Konstanten (Schmelzwärme, Verbrennungswärme, elektrisches Leitvermögen u. a.) erschienen Vor-

¹⁾ Diese Berichte **26**, 939 [1893]. — Archiv d. Pharm. **231**, 305 [1893].

²⁾ Büllmanns Vorschlag (diese Berichte **42**, 1444 [1909]), alle drei Säuren als Alloximtsäure zu bezeichnen, und nur durch den vorgesetzten Schmelzpunkt zu unterscheiden, scheint mir für später wohl annehmbar, aber zurzeit aus dem Grunde so lange noch verfrüht, als man wie jetzt noch

studien in der Richtung erforderlich, wie man die drei Säuren in größerer Menge neben einander darstellen, aufbewahren und in ihrer Beständigkeit so sichern könne, daß sie nicht etwa schon in den Vorstadien des physikalischen Versuchs sich unbemerkt umwandeln.

Wie notwendig eine derartige Arbeit war, bei der wir im großen Ganzen auch unser Ziel erreicht haben, wird die folgende Mitteilung lehren.

Nicht daß die drei Säuren an sich so unbeständig wären. Allozimtsäure läßt sich vielmehr wie bekannt, leicht unbegrenzt halten, für die 58°-Isosäure wurde letzthin¹⁾, unter günstigen Bedingungen, eine Existenzfähigkeit von über einem Jahrzehnt nachgewiesen, und auch die 42°-Säure ist wahrscheinlich recht lange — wir haben bereits bis 6 Monate festgestellt — haltbar²⁾. Aber die Isosäuren erscheinen äußerst launenhaft; zweimal hat Hr. Dr. A. Fock beim Messen und ebenso oft haben wir selbst schöne Krystalle der 42°-Säure — sogar solche von 4—5 mm Seitenlänge — unter unseren Augen sich ohne erkennbare Ursache in Allosäure umwandeln sehen; und auch bei der 58°-Säure haben wir Ähnliches beobachtet, wodurch wir oft viel aufgewendete Arbeit und schönes Material verloren haben. Wir beobachten daher jetzt immer die Vorsicht, größere Mengen Material nicht zusammen liegen zu lassen, sondern in Mengen von 0.5—1 g in getrennten Gefäßen aufzubewahren. Den nicht ganz von der Hand zu weisenden Verdacht, daß die Umwandlung auch rein freiwillig geschehen könne, haben wir bisher noch nicht ganz sicher bewiesen. Soviel steht aber fest, daß mit wachsender Übung, und seitdem wir gelernt haben, die peinlichsten Vorsichtsmaßregeln einzuhalten, die Zahl der Unfälle sich sehr vermindert hat, und wir in der Aufbewahrung der einzelnen Modifikationen große Fortschritte gemacht haben, was sehr zugunsten der Billmannschen Impftheorie spricht. So haben wir z. B. etwa 1—2 g der Gieselschen 58°-Sendung³⁾ retten können, während die Hauptmenge in 4 anderen Gefäßen bereits in Allo-

häufig auf die vorangehende Originalliteratur zurückgreifen muß, in der der Name Allozimtsäure, ohne nähere Bezeichnung, gerade nur für eine der Säuren und zwar oft im bewußten Gegensatz zu den beiden Isosäuren gebraucht ist, und die Bezeichnung Allozimtsäure für alle drei Säuren somit leicht zu unrichtigen Auffassungen führen kann. Für Abkürzungszwecke kann man, wie oben im Text vielfach geschehen, in derselben Abhandlung oft auch noch »Allo- und Isozimt« fortlassen und nur von 42°, 58°- und 68°-Säure sprechen.

C. Liebermann

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1027 [1909].

²⁾ Auch der überschmolzene ölige Zustand der 42°-Säure kann recht lange Dauer haben.

³⁾ Diese Berichte **42**, 1031 [1909]

säure übergegangen war. Unsere Aufgabe bei den nachstehenden Versuchen haben wir uns absichtlich dadurch beträchtlich erschwert, daß wir uns in allen Fällen nicht damit begnügten, die Schmelzpunkte zu bestimmen, sondern die Substanzen stets in solchen Mengen darstellten, daß wir sie bequem umkrystallisieren, hin und wieder auch krystallographisch identifizieren lassen konnten.

Unumgängliche Vorsichtsmaßregeln bei Bearbeitung dieser Substanzen sind folgende: Von 68°- bzw. auch von 58°-Säure keimfreie Räume. Wir sahen uns genötigt, die Laboratoriumsräume fortwährend zu wechseln, am besten arbeitet man unter den Abzügen, auch in den Korridoren. Vor der Handhabung der Präparate und Gefäße entledigt man sich zweckmäßig des Arbeitsrockes, an dem leicht Keimstäubchen haften. Die Hände werden stets unmittelbar vor der betreffenden Handhabung durch sorgfältiges Waschen mit Alkohol und, zur Vermeidung vor Handtüchern, zuletzt mit Äther gereinigt.

Alle verwendeten Glasgefäße sind stets innen und außen mit Alkohol und Äther zu reinigen. Die Trichter beschickt man gleich mit den nötigen Filtern und wäscht auch diese mit Alkohol und Äther, und trocknet stets alle diese Gefäße sorgfältig bei ca. 100°. Genau so sterilisiert man auch alle Korke. Beim Einfüllen von Lösungen in die Gefäße achtet man darauf, den Innenteil möglichst nicht mit der Lösung zu benetzen. Der stets zu bewerkstelligende Verschluß der Aufbewahrungsgefäße auch für feste Substanzen geschieht am besten durch gut schließende, sterile Korke; man ist dadurch in der Lage, vor jedem Öffnen des Gefäßes dessen Außenwänden und den Kork selbst durch Abspritzen mit Äther zu reinigen. Bei der Handhabung faßt man die Gefäße nicht am Hals, sondern an ihrem unteren Teile. Eine Lösung, welche noch ungelöste Teilchen Säure enthalten kann, wird stets filtriert. Ausrystallisierte Präparate werden schnell mit kleinen Mengen des reinen Lösungsmittels abgespült, vom Filter sofort auf sterilem Ton abgesaugt und alsbald mit gereinigtem Platinspatel in den sterilen Exsiccator gebracht. Die Präparate werden zweckmäßig in Dunkelexsiccatoren aufbewahrt. So lange sie in Lösung oder feucht sind, sind sie besonders empfindlich. Man muß sich in dieses ungewohnte, mühevollen und zeitraubende Arbeiten geradezu erst eingewöhnen. Trotzdem ließen sich bisweilen Zeiten wahrnehmen, in denen vorwiegend die Entstehung der einen oder anderen Säure, namentlich der 68°, aber auch der 58°-Säure, begünstigt war. Nach längerer Arbeitspause trat die 42°-Säure leichter auf. Manches im Folgenden Mitgeteilte ist sicher darauf zurückzuführen, daß wir zurzeit jenes Teils der Arbeit noch nicht alle Kautelen so sicher anzuwenden verstanden wie später. Wir haben uns daher in der nach-

stehenden Schilderung unserer Versuche auch möglichst an die Zeitfolge gehalten. Im allgemeinen haben sich Biilmanns Anschauungen trefflich bewährt. Auch die Einzelbeobachtungen Biilmanns stimmen bis auf wenige Punkte, welche weiter unten noch zur Sprache kommen, mit den unsrigen überein; und gerade diese Verschiedenheiten hängen vielleicht an beiden Stellen mit ungewollten Impfungen zusammen.

Darstellung der 42°-Säure. Will man größere Mengen dieser Säure aus Allosäure durch Erhitzen nach Biilmann darstellen, so darf dies nicht mit der Gesamtmenge Allosäure auf einmal, sondern muß neben einander in getrennten Kölbchen geschehen, welche man mit nicht mehr als je 0.5 g Allosäure beschickt. Dies geschieht deshalb, weil man nach unseren Beobachtungen, die darin nicht ganz mit Biilmanns übereinstimmen, bei größeren Mengen der absoluten Umwandlung der Allosäure nicht ganz sicher ist, und Spuren verbliebener Allosäure nachher das ganze Resultat aufheben. Je 0.5 g Allosäure werden auf dem Boden von Kölbchen von ca. 35—40 cm Inhalt $\frac{1}{2}$ Stunde im Trockenkasten auf 105° erhitzt, dann noch heiß, wie oben angegeben, mit dem sterilen, warmen Kork verschlossen und zum Abkühlen hingestellt. Das Öl erstarrt dann nach einiger Zeit oder durch Zuhilfenahme einer Kältemischung; besser impft man mit 42°-Säure, wobei es zu Krystallblättern erstarrt, die bei 41—42° schmelzen. Obwohl man auch aus Wasser, sogar unter Zusatz sehr kleiner Mengen Alkohol oder Essigsäure behufs Erhöhung der Löslichkeit, umkrystallisieren kann, wobei man die Säure in äußerst dünnen, rhombischen Blättchen erhält, krystallisiert man am besten aus Ligroin vom Sdp. 30—50° um. Meist krystallisiert sie dann nach 1—2 Tagen freiwillig, bezw. beim teilweisen Verdunsten des Ligroins im sterilen Paraffinexsiccator oder an keimfreier Luft in schönen, rhombischen Täfelchen. Erfolgt die Ausscheidung ölig, so muß man mit Eis kühlen oder von neuem mit 42°-Säure impfen. Will man große Krystalle erzielen, so bedient man sich zweckmäßig der von dem einen von uns früher empfohlenen Reagensgläser mit flachem Boden als Verdunstungsgefäß. Das Krystallisationsvermögen der Säure ist, wie schon Erlenmeyer sen. fand, sehr groß; wir erhielten mehrfach wasserklare Rhomben von bis 1.2—1.4 cm Seitenlänge bei 1—1.5 mm Dicke. Die 42°-Säure läßt sich übrigens auch aus bei 60—70° siedendem Ligroin umkrystallisieren. Wir haben letzteren Versuch mehrfach mit dem gleichen Erfolge wiederholt und müssen dies ausdrücklich hervorheben, weil es Biilmanns Angaben widerspricht, nach welchen (l. c., S. 1446) beim Umkrystallisieren von 20 Minuten bei 98° überschmolzener Allosäure — das ist aber nach Biilmann 42°-Säure — aus bei 60—70° siedendem Ligroin stets 58°-Isosäure

entstehen soll. Allerdings hat Biilmann dann etwas weiterhin (l. c., S. 1449) zugegeben, daß 42°-Säure »unter bestimmten Umständen« aus Benzin krystallisieren kann.

Hr. Privatdozent Dr. A. Fock hatte die Güte, die damals allerdings gerade etwas weniger schön krystallisierte 42°-Säure zu messen und uns darüber Folgendes mitzuteilen:

1. Untersuchung vom 12. August 1909.

Dünne, biegsame Blättchen — meist klar und durchsichtig —, bis 5 mm lang bzw. breit und $\frac{1}{4}$ mm dick.

Beobachtete Formen:

$c\{001\}$, $m\{110\}$ sowie untergeordnet und selten $a\{100\}$ und $q\{011\}$.

Beobachtet

	Haushofer	Fock
$m:c = (110):(001) =$	$88^{\circ} 23'$	$83^{\circ} 20'$
$m:m = (101):(\bar{1}10) =$	$83^{\circ} 4'$	$83^{\circ} 5'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$.

Ebene der optischen Achsen = Symmetrieebene.

Durch $c\{001\}$ tritt eine Achse ganz am Rande des Gesichtsfeldes aus.

Die Krystalle sind also völlig identisch mit der von Haushofer beschriebenen Isozimtsäure (Erlenmeyer sen., Schmp. 41°).

2. Untersuchung vom 17. August 1909.

Die Krystalle sind trübe und spröde geworden und zeigen nur noch diffuse Doppelbrechung. Ein Achsenaustritt ist dementsprechend nicht mehr zu beobachten.

Degleichen ist auch die vollkommene Spaltbarkeit verschwunden, und wenn bei einzelnen Spaltungsversuchen ein Abblättern erfolgt, so erklärt sich das einfach durch vorhanden gewesene Risse.

Es hat demnach vom 12.—17. August eine Umwandlung stattgefunden, wahrscheinlich in die Isosäure (Liebermann, Schmp. 57°).

Die nun trüben Krystalle schmolzen jetzt in der Tat bei 57.5°. Wir erwähnen, daß zwischen der 1. und 2. Messung dieses Präparats Hr. Dr. Fock auch 58°-Säure für uns gemessen hatte, und daß hier daher wohl eine der oft erwähnten unbeabsichtigten Impfungen vorliegt. Einen ganz ähnlichen Vorgang hatte Hr. Dr. Fock übrigens schon 5 Monate vorher an einem anderen Präparat beobachtet, wovon er damals schrieb:

Die klaren und glänzenden Krystalle sind geometrisch und optisch völlig identisch mit der von Haushofer beschriebenen Isosäure (Schmp. 42°) und zeigen auch die angegebene, höchst vollkommene Spaltbarkeit.

Die Individuen sind mir aber nach und nach — im Verlaufe von 6 Stunden — unter den Händen trübe geworden. Dabei ist die Form gut erhalten

geblieben, und auch die Spiegelung der Flächen genügt noch völlig zur Messung; aber die optischen Eigenschaften haben sich — soweit die Trübung eine Bestimmung zuläßt — gewandelt: insonderheit ist der Austritt einer optischen Achse aus der Spaltungsfläche nicht mehr zu konstatieren. Dergleichen ist mit der Trübung auch die Vollkommenheit der Spaltbarkeit verloren gegangen.

Es dürfte hier demgemäß mit der Trübung eine Umwandlung in die stabile Modifikation der Allosäure (Schmp. 68°) stattgefunden haben.

Wenn Böggild angibt, daß die Isosäure (Erlenmeyer, Schmp. 42°) den Winkeln nach übereinstimmt mit Haushofers Angaben, daß dagegen die optischen Achsen eine andere Lage besitzen, so erklärt sich dieser Widerspruch hiernach dadurch, daß ihm nur trübe, d. i. umgewandelte Krystalle vorgelegen haben.

Genau dieselben Vorgänge haben E. Erlenmeyer sen., der Entdecker der 42°-Säure, und Haushofer beschrieben.

Die Reinheit unserer 42°-Säure haben wir noch durch eine Analyse festlegen zu sollen geglaubt, zumal diese eine Isozimtsäure, außer in einem strittigen Falle¹⁾, sonderbarerweise überhaupt noch nicht analysiert worden zu sein scheint.

0.1908 g Subst.: 0.5081 g CO₂, 0.0979 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 72.97, H 5.45.

Gef. » 72.73, » 5.79.

Bei einiger Übung erkennt man übrigens die 42°-Säure leicht schon am Habitus ihrer rhombischen Krystalle und an deren Biegsamkeit und fettigem Anfühlen unter dem Pistill, nach Hrn. Dr. Fock an besten an ihrer vollkommenen Spaltbarkeit nach der Fläche $c\{001\}$.

Andere Darstellungsweisen der 42°-Säure aus Allosäure, ohne zu schmelzen, sind weiter unten angegeben; von diesen hat sich die der Fällung von alkalischen Lösungen der Allosäure mittels Salzsäure noch besser als die Schmelze für Darstellung auch größerer Mengen der 42°-Säure bewährt.

Darstellung der 58°-Säure. Man stellt sie am besten direkt aus 42°-Säure oder aus einer, vollständig umgewandelten, Allozimtsäure-Schmelze oder auch, aber weit weniger gut, aus einer Lösung der Allosäure in Benzin vom Sdp. 60—70° (Billmann, l. c., S. 1448) durch Impfen mit Krystallen der 58°-Säure nach Billmanns Verfahren dar und kann sie dann aus Ligroin von 60—70° Siedepunkt, aber auch aus niedriger, bei 30—50° siedendem, umkrystallisieren. Feucht ist sie gegen Allosäure sehr empfindlich.

Diese Methoden erfordern 58°-Säure als Impfmateriel und bieten, so lange man über solches verfügt, keine Schwierigkeit. Nach Bill-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3653 [1901].

manus (l. c., S. 1446) eingehender Beschreibung soll man allerdings gerade die 58°-Säure sehr leicht aus Alloximsäure erhalten, die man 20—25 Minuten im Trockenschrank bei 98° erhitzt, also in 42°-Säure übergeführt hat, indem man die noch warme Schmelze in einer vorgeschriebenen Menge Benzin vom Sdp. 60—70° löst und dann steril krystallisieren läßt. Diese Versuche haben wir genau nach Biilmanns Angaben sehr oft, mit den verschiedensten absoluten Mengen von 0.1—1 g, wiederholt, aber stets nur entweder 42°-Säure oder längere Zeit (mehrere Stunden) ölig bleibende Flüssigkeiten und schließlich 42°- oder 68°-Säure erhalten, letztere wohl dann, wenn die Umwandlung der Alloxäure noch nicht vollkommen gewesen war. 58°-Säure konnten wir so nicht erhalten; dies stimmt auch damit, daß wir unsere 42°-Säure, in die nach Biilmanns obigem Verfahren die Alloxäure doch zuerst übergegangen ist, unverändert aus bei 60—70° siedendem Ligroin umkrystallisieren konnten. Unsere Schwierigkeiten zur Erlangung der 58°-Säure hängen vielleicht mit den großen Mengen Alloxäure zusammen, die seit so vielen Jahren bei uns in Betrieb gewesen und noch sind, während Hrn. Biilmanns Material, freundlicher Privatmitteilung desselben zufolge, hauptsächlich aus 58°-Säure besteht.

Einen ganz sicheren Weg, zur 58°-Säure ohne Impfung zu gelangen, kennen wir bisher noch nicht; namentlich die Anilinsalze (s. weiter unten) haben uns aber bei der Zerlegung zwar keineswegs immer, aber doch sehr oft gerade diese Säure ergeben, so daß man bei einiger Geduld sie sich für Impfzwecke wohl immer wird verschaffen können.

Die 58°-Säure krystallisiert aus Ligroin in schönen, wasserklaren, sternförmig gruppierten Nadeln¹⁾. Die Krystalle sind weit härter als die der 42°-Säure. Die Messungen des Hrn. Privatdozenten Fock ergaben:

Die etwas trüben Krystalle zeigen eine sehr verschiedene — meist völlig verzerrte — Gestalt. Die gestreckten Individuen sind bis 5 mm lang und 1 mm dick, die kurz prismatischen bzw. dick tafelförmigen Krystalle zeigen Dimensionen von 2—3 mm.

Beobachtete Formen:

m {110} und b {010}, die übrigen Flächen waren zu sehr gerundet und gebrochen, um bestimmbar und meßbar zu sein.

¹⁾ Die Gieselschen 58°-Krystalle waren dicker und allseitig gleichmäßig ausgebildet. Diese Formen erhielten auch wir bei sehr langsamem Verdunsten der Ligroinlösung.

	Beobachtet	Isosäure (L., Schmp. 57°)
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$54^{\circ} 57'$	$55^{\circ} 2'$
$m : b = (110) : (010) =$	$62^{\circ} 30'$	$62^{\circ} 29'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene.

Durch $m\{110\}$ tritt eine optische Achse aus, scheinbar ca. $30\text{--}36^{\circ}$ geneigt gegen die zugehörige Normale. Bei der Unsicherheit der Auflagerung ist die Neigung aber nur sehr angenähert zu schätzen, und das Gleiche gilt auch von der Lage der Auslöschung-richtungen des Lichtes.

Das Präparat ist also hiernach sehr wahrscheinlich identisch mit der Isosäure (Liebermann, Schmp. 57°), wenn auch bei der Unvollkommenheit des Materials der völlige Nachweis nicht zu erbringen ist.

68°-Allosäure. Wie schon der eine von uns betont hat, verwandeln sich größere Mengen der Allosäure beim Erhitzen auf 105° nicht allzu leicht in 42° -Säure um. Schon bei Mengen von 0.5--1 g reicht eine Schmelzdauer von 20--25 Minuten durchaus nicht immer hierzu aus. Je größer die angewandten Mengen, um so schwieriger wird die Umlagerung. Wir waren daher sehr überrascht, daß Biilmann ganz kleine, in Haarröhrchen eingeschmolzene Mengen 68°-Säure durch 30--60 Sekunden langes Erhitzen auf 72° und sofortige Abkühlung auf ca. -16° in 42° -Säure hatte umwandeln können. (l. c., S. 1445). Allerdings hatten auch wir die Umwandlung in Schmelzröhrchen nach 2--3 Minuten langem Erwärmen auf 80° schon, aber keineswegs durchgehend beobachtet. Auch mit sehr dünnwandigen Capillarröhrchen, welche ca. 6 mg Substanz enthielten, und die wir allerdings der Vorsicht halber noch in eng anschließende Schmelzröhrchen steckten, und dann auch oben zuschmolzen, konnten wir einen sicheren Effekt in so kurzer Zeit nicht beobachten; im Gegenteil blieben auch bei $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen auf 80° (Röhrchen ganz unter Wasser getaucht) und entsprechender Abkühlung eine ganze Anzahl Röhrcheninhalte unveränderte Allosäure. Erst als wir bei sonst derselben Apparatur Haarröhrchen allerfeinster Art, etwa wie man sie bei der Vakuumdestillation für das Durchsaugen von Luft benutzt, von ca. 0.14 mm lichtem Durchmesser¹⁾ und mit minimalen Mengen ca. 0.4--1 mg Substanz anwandten, konnten wir die interessanten Angaben Biilmanns bestätigen. Den Schmelzpunkt kann man hierbei event. mit der Lupe noch sehr gut beobachten, ein vorheriges Erweichen allerdings nicht. Röhrchen von 0.2--0.3 mm Durchmesser ergaben bei 80° und 2 Minuten Zeit schon viele Ver-

¹⁾ Durch Ausmessen mit Quecksilber bestimmt. Daß so hochcapillare Röhrchen die Schmelzpunkte noch richtig angeben, wurde durch Kontrollversuche mit Naphthalin und Anthracen bestätigt.

sager. Diese Versuche sind hier so eingehend angeführt, weil sie zeigen, welch große Rolle hier die absolute Menge spielt und wie ausführliche Angaben hier oft gemacht werden mußten.

Genau wie die 68°- verhielt sich in diesen Röhren auch die 58°-Säure.

Von den drei isomeren Säuren wird Allosäure beim Pulvern am elektrischsten und stäubt daher sehr stark. Man muß sich daher mit ihr besonders vorsehen, um nicht die Räume zu infizieren.

Überführung der Säuren in Salze und Wiederfreimachen der Säuren. Zur Entscheidung der Frage über Polymorphie oder Isomorphie der drei Säuren schien uns der Weg über die Salze wichtig. Geben die Salze jedesmal die angewandte Säure wieder zurück, so würde dies für Isomerie sprechen, führen sie alle zu derselben Säure, so wäre dies ein wichtiger Stützpunkt für die Polymorphie. Selbstverständlich haben die Resultate nur Geltung, wenn sie unter denselben Kautelen wie oben ausgeführt sind. Wir haben so die Calcium-, Natrium-, Barium- und Anilinsalze der drei Säuren eingehend untersucht. Anfangs schien es — für die Calciumsalze — allerdings, als lägen die Anzeichen der Isomerie vor, spätere Versuche führten aber nicht zu diesem Resultat. Auch die Anilinsalze ergaben recht Unerwartetes. Aber namentlich die Versuche über die Fällung der Säuren aus alkalischer Lösung führten doch zu der weitaus größeren Wahrscheinlichkeit der Polymorphie. Im Folgenden sind die Versuche, wie sie auch zeitlich verliefen, angegeben.

Calciumsalze. Zur sicheren Vermeidung einer Umlagerung der Säuren wurde auch chemisch sehr vorsichtig verfahren. Je 0.5 g jeder Säure wurden mit etwas Wasser und 2 g Marmorpulver $\frac{1}{4}$ Stunde geschüttelt, mehrere Stunden verkorkt stehen gelassen, gekühlt, filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene Säure wurde nächsten Tags abfiltriert und im Exsiccator getrocknet; das saure Filtrat wurde ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und vorsichtig verdunstet. Die Resultate waren sehr überraschend.

Das Calciumsalz der 42°-Säure	gab	42°-Säure
»	»	» 58° » » 58° »
»	»	» 68° » » 68° »

zurück, also jedes Calciumsalz die angewendete Säure sowohl beim Ausfällen wie beim Ausäthern. Die Versuche wurden je dreimal mit demselben Erfolge wiederholt. Die so erhaltenen 42°- und 58°-Säuren wurden wieder von Hrn. Dr. Fock gemessen.

Säure aus dem Calciumsalz der 42°-Säure.

Die trüben, schlecht spiegelnden Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis 5 mm lang bezw. breit und 1 mm dick. Von den Randflächen herrscht

regelmäßig vor $m = \{110\}$; bei einzelnen Individuen erreichen aber auch $a \{100\}$ und $q \{011\}$ die gleiche Ausdehnung. Die letztere Form tritt zu meist nur mit der oberen Hälfte der Flächen auf, was durch die Auflagerung bedingt sein dürfte.

Beobachtet		
	Haushofer	Fock
$m:c = (110):(001) = 83^\circ 23'$		$83\frac{1}{2}^\circ$ ca.
$m:m = (110):(\bar{1}10) = 83^\circ 4'$		83° »
$a:c = (100):(001) = 79^\circ 49'$		80° »
$q:c = (011):(001) = 65^\circ 35'$		65° »

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Doppelbrechung völlig diffus, ohne bestimmte Auslöschungsrichtungen. Optische Achsen demgemäß nicht zu erkennen.

Die geometrische Form stimmt also mit der von Haushofer beschriebenen Isozimtsäure (Erlenmeyer sen., Schmp. 41°) völlig überein. Die physikalischen — und insonderheit die optischen Eigenschaften sind aber durchaus geändert; es dürfte hier demgemäß vor der krystallographischen Untersuchung eine Umlagerung stattgefunden haben — und durch die Beobachtung bei dem Präparat I erhält diese Annahme wohl den Wert der Gewißheit.

Säure aus dem Calciumsalz der 58° -Säure.

Das Präparat besteht aus dünnen, trüben Nadeln, die bis 10 mm lang und $\frac{1}{3}$ mm dick und an denen Endflächen nicht zu beobachten sind.

Gefundene Formen:
 $m \{1\bar{1}0\}$ und $b = \{010\}$

	Beobachtet	Isosäure (L., Schmp. 57°)
$m:m = (110):(\bar{1}10) = 55^\circ$ ca.		$55^\circ 2'$
$m:b = (110):(010) = 62\frac{1}{2}^\circ$ »		$62^\circ 29'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf $m(110)$ ca. 35° gegen die Vertikalachse geneigt.

Durch $m\{110\}$ tritt ein stark gestörtes Achsenbild unter scheinbarer Neigung von $30-35^\circ$ gegen die zugehörige Normale aus.

An der Identität des Präparates mit der Isosäure (Liebermann, Schmp. 57°) ist demgemäß nicht zu zweifeln.

Unterschiede der drei Calciumsalze in der Löslichkeit oder im Aussehen waren beiläufig nicht beobachtet worden. Als eine 42° - und eine 58° -Calciumsalzlösung über die Ferien drei Monate in Chlorcalcium-Exsiccatoren gestanden hatten, auskrystallisiert und die Krystalle völlig ausgetrocknet waren, erschien das Calciumsalz der 42° -Säure vollständig porzellanartig verwittert, während das der 58° -Säure noch

ziemlich klare Krystallnadeln zeigte. Ob hier bei diesen wasserhaltigen Salzen mehr als ein bloßer, zufälliger Umstand das verschiedene Aussehen veranlaßte, können wir zurzeit nicht sagen, beabsichtigen aber, dies demnächst noch genauer festzustellen. Die beiden festen Salze gaben aber jetzt bei der Zersetzung mit Salzsäure beide dieselbe 42°-Säure.

Gegen die Calciumsalze erhebt sich aber das Bedenken, daß, da unsere Säuren ziemlich schwach sind, wie aus ihrer langsamen Zersetzung des Calciumcarbonats und der stets noch ganz schwach sauren Reaktion ihrer Calciumsalzlösung hervorgeht, sie zum Teil hydrolysiert sind, d. h. etwas Säure unverbunden und also noch in ihrer ursprünglichen Form in Lösung ist. Säuert man an, so impfen diese kleinen Reste die jetzt freiwerdenden Säuren und führen so zu dem hier (siehe übrigens auch weiter unten) beobachteten Resultat.

Die Anilinsalze. Zu gleicher Zeit hatten wir auch die Anilinsalze untersucht und auch hier sehr sonderbare Resultate erhalten. Die Anilinsalze haben in der Geschichte der Allo- und Isozimtsäure eine gewisse Rolle gespielt, insofern sie ein ausgezeichnetes Mittel zur Trennung dieser Säuren von begleitenden Nebensäuren, wie Benzoe-, Zimt-, Hydrozimtsäure u. a. abgeben, und durch ihre gute Krystallisation ein vortreffliches Reinigungsmittel darbieten. Sie fallen sehr leicht durch Vermischen der Benzollösung der Säure mit der äquivalenten Menge Anilin gut krystallisiert aus. Erlenmeyer sen.¹⁾ war der Ansicht, daß seine (42°-) Isosäure bei der Überführung in das Anilinsalz sich in Allosäure umwandle. Ein ähnlicher Verdacht ruhte auf der 58°-Isosäure. Die von allen drei Säuren neben einander von uns hergestellten Anilinsalze ließen in der Löslichkeit und der Art des Krystallisierens aus Ligroin keine Unterschiede erkennen, und schmolzen alle drei bei 83--84°.

Die Zersetzung der Anilinsalze wurde je in drei verschiedenen Weisen vorgenommen:

1. Ausfällen der heißen Lösung der Anilinsalze in möglichst wenig Wasser mit etwas überschüssiger Salzsäure, Abfiltrieren und Auswaschen; Ausäthern auch der Mutterlaugen.

2. Anreiben der trocknen Salze mit sehr verdünnter Salzsäure, Ausäthern der Säuren, Waschen des Äthers mit Wasser, Trocknen desselben mit Natriumsulfat usw.

3. Anreiben des Salzes mit verdünnter Sodalösung oder Alkali, vollständiges Ausäthern des Anilins und, nach dem Ansäuern, Ausäthern der Säure usw.

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 1 [1895].

Bei Verfahren 1 gaben die Anilinsalze aller drei Säuren 58°-Iso-säure. Die Versuche wurden viermal hinter einander mit demselben Resultat wiederholt. Hier liegt vielleicht ein Weg vor, sich gelegentlich 58°-Säure zu verschaffen. Bei einer neuerlichen Wiederholung mit Alloanilinsalz wurde übrigens diesmal 42°-Säure erhalten.

Verfahren 2) gab völlig schwankende Resultate. In drei verschiedenen Versuchsreihen (I, II und III) wurden erhalten aus:

Anilinsalz der	Schmelzpunkt der zurück-gewonnenen Säure		
	I	II	III
42°-Säure . . .	40°	40°	67°
58°-Säure . . .	68°	41°	68°
68°-Säure . . .	68°	41°	41°

Verfahren 3 wurde nur bei dem Anilinsalz aus der Allosäure angewendet, und zwar bei dieser Säure deshalb, weil es das früher von dem einen von uns zur Gewinnung der Allosäure meist benutzte Verfahren war. Hierbei blieb jetzt die Säure zwei Tage ölig und erstarrte erst bei Zusatz von Ligroin zu unscharf bei 66—68° schmelzender Säure. Da hiernach anfangs möglicherweise 42°-Säure vorgelegen haben konnte, die erst nachträglich in 68°-Säure übergegangen wäre, wurden 2 neue Versuche angestellt, bei denen das Anilinsalz durch Natron statt durch Soda zersetzt wurde. Diesmal erhielt man in beiden Fällen ein Öl, das durch Eiskühlung zum Erstarren gebracht 42°-Säure ergab¹⁾. Diese Resultate waren um so überraschender, als ja früher, als die jetzt beobachteten Vorsichtsmaßregeln zu ergreifen noch kein Grund vorlag, über den Weg der Anilinsalze gerade die Allosäure, wenigstens bei Zersetzung mit Soda, in ungezählten Fällen rein dargestellt worden war.

Die Versuche mit den Anilinsalzen schienen uns einen gewissen Einfluß der angewandten Reagenzien, und zwar sowohl des freien Alkalis in den letzten, als der geringen Menge freier Salzsäure bei warmen Lösungen in den ersteren Versuchen nach der Richtung der

¹⁾ Erlenmeyer jun. erhielt (diese Berichte **38**, 2562 [1905]) aus allosäurem Brucein durch mehrfaches Umkrystallisieren usw. 58°-Isosäure. Er zieht daraus den Schluß, daß letztere eine Komponente der Allosäure sei. Dieser Schluß scheint uns nicht berechtigt. Später (diese Berichte **40**, 659 [1907]) erhielt er auf demselben Wege sowohl 58°-Säure, als auch 42°-Säure. Die Resultate Erlenmeyers jun. sind also unseren obigen ganz analog und in demselben Sinne zu deuten.

Bildung bestimmter Säuremodifikationen hin, anzudeuten. Es wurden daher beide Reaktionen näher verfolgt. Wir berichten zunächst über den Einfluß

warmer, verdünnter Salzsäurelösungen auf die 68°- und 58°-Säure.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß Allozimtsäure sich aus heißem Wasser bei schnellem Arbeiten ohne Änderung ihres Schmelzpunktes umkrystallisieren läßt, versetzten wir ihre heiße wäßrige Lösung mit wenig Salzsäure, kochten nochmals auf und ließen unter Watteverschluß erkalten. Die erhaltene Säure war 42°-Säure. Sie behielt diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei. Sie war chlorfrei. Der erniedrigte Schmelzpunkt beruhte nicht auf Verunreinigungen; es lag vielmehr tatsächlich 42°-Säure vor. Drei weitere Versuche, in denen die Endkonzentration der Salzsäure das eine Mal zu $\frac{1}{10}$ -normal, die beiden anderen Male normal genommen wurde, ergaben dasselbe Resultat¹⁾. In einem weiteren Fall normaler Salzsäure wurde allerdings auch der Schmp. 55—56° beobachtet.

58°-Säure, in siedendem Wasser gelöst, mit Salzsäure zu $\frac{1}{5}$ normal versetzt, ergab gleichfalls 42° Säure.

Hieraus geht hervor, daß auch chemische und zwar schon so geringe Anstöße wie die vorbeschriebenen den Übergang der einen in die andere Säure herbeizuführen imstande sind, wobei nicht die Allosäure, sondern gerade die 42°-Säure sich als die beständigere erweist. Hierdurch ist nun auch ein bequemer, chemischer Weg für die Umwandlung gegeben, den man aber nicht viel benutzen wird, weil der folgende noch bequemer zum Ziel führt.

Die Alkalilösungen der drei Säuren.

Sowohl die obigen wie die bei der Besprechung der Calciumsalze entwickelten Gründe ließen es uns erwünscht erscheinen, zur Salzbildung eine stärkere Base anzuwenden, welche keine Säure ungebunden ließe. Da ein Lösen in überschüssigem freiem Alkali genügend schien, stellten wir gar nicht erst die festen Alkalisalze her, um nicht etwa beim Abdampfen eine Umlagerung herbeizuführen. Im Verlauf der jahrelangen Arbeiten über die Allozimtsäure war allerdings die Fällung der Allozimtsäure aus ihren schwach-alkalischen oder meist aus ihren kohlsauer-alkalischen Lösungen sehr oft bewerkstelligt

¹⁾ Erlenmeyer sen. (l. c., S. 16) gibt schon an, daß er 68°-Allosäure mit Alkohol und Chlorzink in Isosäure (40—50°) umgewandelt habe, die allerdings am nächsten Tage bei 65—68° schmolz.

worden. Dabei war auch sehr häufig beobachtet und ist auch mehrfach gelegentlich sowohl von dem einen von uns, wie auch von anderen Beobachtern der Allo- und Isozimtsäure mitgeteilt worden, daß beim Ansäuern die Säure oft zuerst als Milch erscheint, um dann fast sogleich oder sehr bald zu Allosäure — im Anfang von Liebermanns Arbeiten zu 58°-Isosäure — zu erstarren. Damals war dieser Zwischenerscheinung als bald durch die Reaktionswärme, bald durch die nicht völlige Reinheit des Materials veranlaßt, auch als bei niedrig schmelzenden Substanzen nicht seltener Erscheinung, keine größere Beachtung geschenkt worden. Im Licht der neuesten Erfahrungen konnte aber diesem Verhalten eine erhöhte Bedeutung zukommen.

Es wurde wieder mit allen Kautelen gearbeitet. Bei den ersten Versuchen wurden auf 1 Molekül Säure 10 Mol. Alkali genommen und die Lösung 2 — 20 Stunden sich selbst überlassen. Beim Fällern mit Salzsäure (1.1 spez. Gewicht), wobei mit Leitungswasser schwach gekühlt wurde, war die Ausscheidung in allen Fällen ölig und blieb es oft lange, bisweilen bis zum folgenden Tage, so daß sie durch Abkühlen zum Erstarren gebracht werden mußte. Die 42°- und 58°-Säure ergaben auf diesem Wege 42°-Säure, die Alloximtsäure ergab in zwei Fällen nicht scharf, von 65—67°, schmelzende Säure, offenbar nicht ganz reine Allosäure, vermutlich weil aus erstgebildeter 42°-Säure entstanden. Wir haben hierauf die besten Verhältnisse aufgesucht, um von allen drei Säuren aus das ölige Ausfallen gut zu erhalten. Zweckmäßig löst man je 0.14 g (1 Mol.) Säure in je 3 ccm $\frac{1}{1}$ -Natronlauge (3 Mol.), läßt 2 Stunden stehen und verfährt wie oben. Nun wurde aus allen drei Säuren, auch aus Allosäure, durchweg erst das Öl, dann 42°-Säure erhalten¹⁾.

Um zu sehen, ob das Verfahren auch zur Umwandlung größerer Mengen Allosäure und zur bequemen Gewinnung der 42°-Säure brauchbar sei, wurde der Versuch mit 1 g Allosäure wiederholt. Er verlief genau wie vorher; auskrystallisiert erhalten wurden direkt 0.7 g Blättchen der 42°-Säure, welche, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert (0.6 g), scharf von 41—41.5° schmolz. Da man den im Wasser verbliebenen Rest durch Ausäthern noch bequem gewinnen kann, ist also die Methode zur Gewinnung von 42°-Säure durchaus brauchbar.

Auch filtrierte Lösungen von Allosäure in gesättigtem Barytwasser (2 Äquivalente) fielen, abgekühlt und mit Salzsäure (1.1) versetzt, ölig aus und gaben 42°-Säure.

¹⁾ Ursache dieses früher nicht zur Beobachtung gekommenen neuen Verhaltens sind offenbar unsere seit 6 Monaten aufs strengste eingehaltenen Vorsichtsmaßregeln; wir sind sogar jetzt nach den Ferien in eine gewisse Periode der vorherrschenden 42°-Säure gekommen, d. h. eine Anzahl Räume ist jetzt offenbar wieder frei von 58°- und 68°-Säurestäubchen.

Alle oben mitgeteilten Versuche über die Gewinnung der Säuren über die Salze scheinen uns jetzt leicht erklärlich. Offenbar entsteht bei genügender Vorsicht fast immer primär 42°-Säure, die sich nur früher unter den gewöhnlichen Arbeitsbedingungen meist sofort oder in kürzerer oder längerer Zeit in 58°- oder 68°-Säure umgewandelt hat. Dies war ja auch seit Biilmanns Entdeckung zu erwarten, und wird auch wohl von ihm und von Paal und Hartmann¹⁾ angenommen. Die Abweichungen bei unseren ersten Versuchen mit den Calciumsalzen erklären sich in der bei diesen schon erörterten Weise. Das vorwiegende Auftreten der 58°-Säure in einer der Versuchsreihen über die Zerlegung der Anilinsalze beruht entweder auf besonderen, in dieser Reaktion liegenden Verhältnissen, oder hängt möglicherweise doch damit zusammen, daß die damals benutzten Arbeitsräume zu jener Zeit noch mit 58°-Säurekeimen zu sehr infiziert waren. Hierfür spricht vielleicht eine damals von uns gemachte Beobachtung, nämlich daß wir die auskrystallisierende Säure damals wegen ihrer charakteristischen Blättchenform aufangs für 42°-Säure hielten, bis wir den Schmp. 58° konstatierten.

Wenn aber die Salze primär eine bestimmte Säure ausscheiden, so möchte man vermuten, daß in Lösungen, zumal wäßrigen, dieselbe Säure primär enthalten sei. Daß sich aus Ligroin alle drei Säuren unverändert umkrystallisieren lassen, ist indessen schon wiederholt hervorgehoben worden. Daß dies auch aus Wasser möglich ist, haben unsere oben erwähnten Versuche für 42°- und 68°-Säure gezeigt. Bei weiterer Verfolgung dieses Gedankens haben wir jetzt festgestellt, daß aus Lösungen von Alloximsäure (0.3 g) in Wasser (10 ccm) nach 20 Minuten langem Sieden beim Stehen über Nacht 42°-Säure auskrystallisiert. Als besonders empfindlich erwies sich 58°-Säure. Schon nach kurzem Aufkochen mit Wasser, ja selbst schon nach Lösen in kaltem Wasser (0.2 g in 40 ccm Wasser) und Ausäthern, erhielten wir jetzt 42°- einmal auch 68°-Säure zurück.

Der oft beobachtete und häufig recht lange währende Zustand des Öligbleibens der frischgefällten Säure dürfte jetzt seine Erklärung finden in einer Art inneren Gleichgewichtszustandes.

Zu entscheiden bleibt noch die Frage, ob die Säuren auch freiwillig in einander überzugehen im Stande sind. Dafür scheinen uns Beobachtungen zu sprechen, welche wir an den in Schmelzpunkts- oder Capillarröhrchen vollständig eingeschmolzenen Säuren, bei in Zwischenräumen von einigen Tagen wiederholten Schmelzpunktsbestimmungen — Röhrchen ganz im Bade untergetaucht — gemacht

¹⁾ Diese Berichte 42, 3930 [1909].

haben. In sehr zahlreichen Versuchen sahen wir doch das eine oder andere Röhrchen seinen Schmelzpunkt — namentlich von 68° zu 42° oder auch umgekehrt — ändern¹⁾. Etwa ein Sechstel der Röhrcheninhalte änderte so seinen Schmelzpunkt; oft nachdem sie ihn in 3—4 vorhergehenden Versuchen gleichmäßig bewahrt hatten.

Beiläufig möchten wir noch anlässlich der schönen Arbeit von Paal und Hartmann, in der es diesen Forschern gelang, Phenylpropionsäure mittelst Wasserstoff und kolloidalem Palladium zu Iso- oder Alloximsäure zu reduzieren, bemerken, daß auch wir im Juni d. J. Reduktionsversuche der Phenylpropionsäure, aber mit Zink und Alkohol, ausgeführt haben. Wir erhielten aber mit diesem Reduktionsmittel, welches sich ja für unsern Zweck beim Phenylpropionsäurehydrobromid zur Gewinnung von Alloximsäure durchaus bewährt hatte²⁾, nur Zimtsäure, wie dies auch bei Aronstein und Hollemaus³⁾ ähnlichen Reduktionsversuchen mit Eisessig und Zinkstaub der Fall gewesen war.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

681. F. Richarz:

Anodische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

Unter demselben Titel haben die HHrn. E. H. Riesenfeld und B. Reinhold eine sehr interessante Mitteilung⁴⁾ publiziert, die sie mit den Worten beginnen:

»Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse wässriger Lösungen war bisher stets nur an der Kathode beobachtet worden, und zwar hatte Traube zum erstenmal richtig erkannt, daß dieses ein sekundärer Vorgang ist.« Aus diesen Worten ist ersichtlich, daß die HHrn. Riesenfeld und Reinhold nicht bloß einen primären, sondern auch einen sekundären Vorgang als eine Bildung bei der Elektrolyse bezeichnen, wie das ja auch dem allgemeinen Sprachgebrauch entspricht: so wird niemand Bedenken tragen, von elektrolytisch dargestelltem Sauerstoff zu sprechen. Dann aber ist jener einleitende Satz der HHrn. Riesenfeld und Reinhold historisch nicht zutreffend. Vor nunmehr fast 25 Jahren habe ich in meiner Inauguraldisser-tation: »Die Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure

¹⁾ Die Schmelzpunkte wurden hierbei nicht mehr immer ganz scharf, sondern von 39 — 41° statt 42° und von 66 — 67.5° statt 68° gefunden.

²⁾ Liebermann und Scholz, diese Berichte **25**, 951 [1892].

³⁾ Diese Berichte **22**, 1181 [1889].

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 2977 [1909].