

388. Julius Meyer:

Zur Kenntnis der Isomerie der drei Allozimtsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1911.)

Auf Grund seiner Versuche über die Schmelz- und Erstarrungserscheinungen der drei Allozimtsäuren vom Schmp. 68° , 58° und 42° kommt Hans Stobbe¹⁾ zu dem Schlusse, daß diese drei Säuren entweder »drei Gattungen einer trimorphen *cis*-Zimtsäure« sind, oder »daß hier zwei chemisch verschiedene, isomere Säuren vorliegen, die monomorphe Allozimtsäure (68°) und die dimorphe Isozimtsäure (58° und 42°). Mit diesem Zwitterschlusse scheint mir (H. Stobbe) der derzeitige Stand der Allo- und Isozimtsäure-Frage, auch unter Berücksichtigung aller übrigen, von anderen Seiten gewonnenen Ergebnisse, am besten charakterisiert zu sein.« Damit wäre nun die Klärung der Allozimtsäure-Frage, die nach den Untersuchungen von E. Biilmann²⁾, C. Liebermann³⁾ und auch von H. Stobbe⁴⁾ selbst eingetreten war, wieder verloren gegangen. Indessen scheint der zweite Schluß H. Stobbes doch nicht so zweifelsfrei zu sein, um die Biilmannsche Annahme der Trimorphie der Allozimtsäuren in Frage zu stellen. Hierin bestärken mich noch Beobachtungen und Untersuchungen an den drei Allozimtsäuren, die ich mit einer größeren Menge des kostbaren Materials schon vor längerer Zeit vornehmen konnte und die ich zum Teil hier veröffentlichen will. Das Material verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Giesel (Braunschweig); es wurde einer sorgfältigen Reinigung durch Umkrystallisation aus heißem Wasser unterzogen. Die hierbei gewonnenen und längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Produkte zeigten scharfe Schmelzpunkte bei 68° , bezw. 58° und 42° . Schmilzt man die Allosäuren häufiger um, so scheint eine geringe Zersetzung einzutreten, da die vorher schneeweiße Farbe ins Gelbliche hinüberspielt und die Schmelzpunkte etwas unscharf werden.

Die Beobachtungen Biilmanns, daß man durch geeignetes Impfen der unterkühlten geschmolzenen Allozimtsäuren nach Belieben jede der drei Modifikationen erhalten kann, konnten im weitesten Umfange bestätigt werden. Die Darstellung der drei Allosäuren gelingt ebenso leicht, wenn man die übersättigten wäßrigen Lösungen mit geringen Mengen der gewünschten Modifikation versetzt. Bei diesem Impfen

¹⁾ B. 44, 2753 [1911]. ²⁾ B. 42, 182, 1443 [1909]; 43, 569 [1910].

³⁾ B. 42, 1027, 4659 [1909]; 43, 411 [1910].

⁴⁾ B. 43, 504 [1910]; 44, 2735, 2739 [1911].

ist natürlich auf die Temperatur der wäßrigen Lösung Rücksicht zu nehmen. Dieses Darstellungsverfahren hat den großen Vorzug, daß die gewünschte Allosäure in sehr reinen Krystallen erhalten wird. Sie muß allerdings noch längere Zeit getrocknet und hierbei vor Infektionen geschützt werden. Denn auch die festen, trocknen Krystalle der 58°- und 42°-Allozimtsäure vermögen sich nach Berührung mit 68°-Krystallen in diese umzuwandeln, wie Liebermann und genauer Stobbe gefunden haben. Läßt man in einem Röhrchen die Allozimtsäure-Schmelze zur 42°- oder 58°-Säure erstarren, so daß das Röhrchen mit der krystallinischen Masse angefüllt ist, so kann man nach Infektion der Oberfläche mit 58°- oder 68°-Krystallen die Geschwindigkeit der fortschreitenden Umwandlung messend verfolgen. Es ergab sich, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit 42° → 68° am größten ist, dann folgt 42° → 58° und 58° → 68°. Auch die Krystallisationsgeschwindigkeiten der unterkühlten Schmelzen lassen sich leicht mit einander vergleichen. Am größten ist die Geschwindigkeit Schmelze → 68°, dann folgen Schmelze → 58° und Schmelze → 42°. Die genaueren Angaben werden an anderer Stelle gegeben.

Die Umwandlungswärme der drei Allozimtsäure-Modifikationen hat Hr. Prof. Dr. W. A. Roth (Greifswald) auf meine Bitte hin bestimmt. Es ergab sich, daß diese Umwandlungswärmen so klein sind, daß sie nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnten. Über die Größe der Umwandlungsenergie ist damit natürlich noch nichts gesagt.

H. Stobbe ist nun sehr überrascht, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit ohne Infektion in der Nähe des Schmelzpunktes der 42°- und der 58°-Säure unendlich klein, bei -180° aber so außerordentlich groß ist, daß sie also durch Temperaturerniedrigung beschleunigt wird. Indessen sind diese Verhältnisse nicht außergewöhnlich, sondern fügen sich unseren Kenntnissen über die Reaktionsgeschwindigkeit in derartigen heterogenen Systemen völlig ein. Wie die Untersuchungen über die Umwandlungsgeschwindigkeiten bei den Schwefel-Modifikationen und bei anderen Stoffen gelehrt haben, wächst bei enantiotropen und monotropen Modifikationen die Umwandlungsenergie mit fallenden Temperaturen, so daß mit Berücksichtigung der Änderung der Umwandlungswiderstände bei einer mehr oder weniger tiefen Temperatur ein Optimum der Umwandlungsgeschwindigkeit auftreten muß. Es sind also diese Verhältnisse bei der Allozimtsäure im Einklang mit den übrigen Beobachtungen über die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Modifikationen.

Auf Grund seiner Versuche über die Umwandlungen durch Schmelzen und Wiedererstarren bei Abwesenheit von Impfkristallen

kommt H. Stobbe dann zu dem Ergebnis, »daß die beiden labilen (42°- und 58°-) Säuren sich sehr nahe stehen, daß dagegen die 68°-Säure doch eine Sonderstellung einnimmt. Man gewinnt ohne weiteres den Eindruck, daß die Verschiedenheit der krystallinen 68°-Säure mit den »42°- und 58°-Zwillingsäuren« doch zuweilen in den Schmelzflüssen erhalten bleibt, und daß also die Vorgeschichte der Schmelzen der drei Säuren doch von Einfluß auf die Natur der Erstarrungsprodukte sein kann.« Nach Stobbe brauchen die Schmelzflüsse nicht unter allen Umständen und zu allen Zeiten identisch zu sein.

Dieser Folgerung kann ich mich nicht ausschließen; denn nach meinen Beobachtungen über die Erstarrungsprodukte der nichtgeimpften Schmelzen liefern die Schmelzen der 42°- und 58°-Säure beim Erstarren im Eis-Kochsalz-Gemisch nicht nur in erster Linie die 42°-Säure und gelegentlich die 58°-Säure, sondern auch recht häufig direkt die stabile 68°-Säure. Andererseits habe ich aus den Schmelzen der 68°-Säure unter den gleichen Versuchsbedingungen, nämlich Erhitzen der zugeschmolzenen Röhrchen mit 0.01—0.7 g Substanz in siedendem Wasser während 5—45 Minuten, nicht nur wieder in erster Linie die 42°-Säure und dann auch die 68°-Säure, sondern recht häufig auch die 58°-Säure erhalten können. Einen Unterschied im Verhalten der Schmelzen der drei Säuren in Bezug auf die spontanen Krystallisationsprodukte habe ich nicht erkennen können. Ich ziehe aus meinen Beobachtungen vielmehr den Schluß, daß die Schmelzen der drei Allozimtsäure-Modifikationen bei der freiwilligen Krystallisation unter Ausschluß von Impfkernen in erster Linie zur 42°-Säure erstarren, wie es die Frankenheim-Ostwaldsche Regel verlangt, daß aber auch die 58°- und die 68°-Säure erscheinen können. Die Veranlassung zum primären Auftreten der stabileren Formen muß in zufälligen Versuchsbedingungen gesucht werden, die wir zurzeit noch nicht beherrschen. Hierher gehört wohl das Auftreten und die Konzentration der Krystallisationszentra der drei Modifikationen in den bis unter die entsprechenden metastabilen Grenzen unterkühlten Schmelzen, ferner die Abhängigkeit der Konzentrationen dieser Krystallisationskerne von der Geschwindigkeit der Abkühlung, von zufälligen, wenn auch nur spurenweisen Beimischungen, von der Beschaffenheit der Gefäßwand usw.

Ein anderes Argument dafür, daß die drei Allozimtsäuren chemisch isomer sind, muß in der völligen Identität der Lösungen erblickt werden, die noch mit den verschiedenen Modifikationen in Berührung sind. Ich habe die Leitfähigkeit der gesättigten Allozimtsäure-Lösungen gemessen und keinen Unterschied der Affinitätskonstanten feststellen können. Bei 25° ergab sich die Konstante

K. 10⁶ der gesättigten und dann verdünnten Lösungen der 42^o-, 58^o- und 68^o-Säure zu 141.0, 140.9 und 141.0. Diese Werte stimmen mit den N. Bjerrumschen gut überein.

Daß die Schmelzen der drei Allozimtsäuren nicht nur optisch identisch sind, zeigte die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser, die durch Titration festgestellt wurde.

Tabelle.

Löslichkeit der geschmolzenen Allozimtsäure in reinem Wasser.

Temp.	Aus 68 ^o -Säure		Aus 58 ^o -Säure		Aus 42 ^o -Säure		Mittel	
	Norm.	g im Liter	Norm.	g im Liter	Norm.	g im Liter	Norm.	g im Liter
18.0 ^o	0.0924	13.67	0.0919	13.60	0.0921	13.62	0.0921	13.63
25.0 ^o	0.0972	14.38	0.0983	14.54	0.0973	14.40	0.0977	14.44
35.0 ^o	0.1088	16.10	0.1083	16.02	0.1082	16.02	0.1085	16.05
45.0 ^o	0.1220	18.05	0.1224	18.13	0.1227	18.15	0.1222	18.11
55.0 ^o	0.1388	20.55	0.1381	20.42	0.1386	20.52	0.1385	20.50
65.0 ^o	0.1582	23.42	0.1588	23.48	0.1578	23.36	0.1583	23.43
75.0 ^o	0.1866	27.62	0.1875	27.74	0.1872	27.70	0.1870	27.69

Es wurden außerdem die Löslichkeiten der drei festen Allozimtsäure-Modifikationen in Wasser bestimmt.

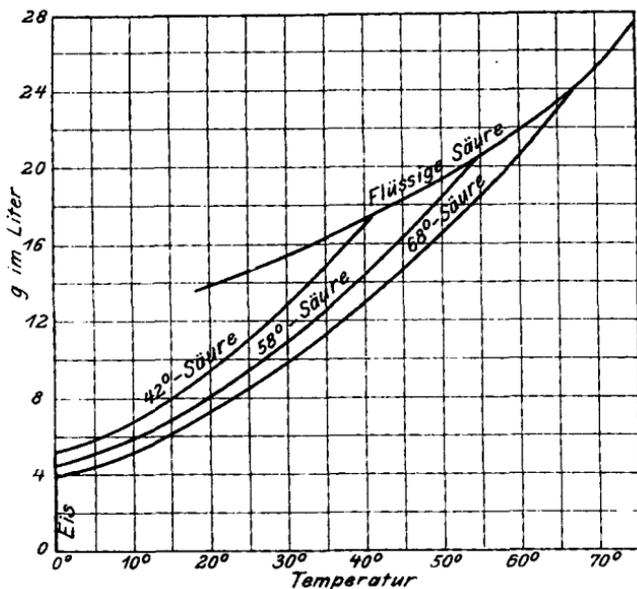
Tabelle.

Temperatur	Normalität	g im Liter
Löslichkeit der Allozimtsäure vom Schmp. 68 ^o .		
18.0 ^o	0.0465	6.88
25.0 ^o	0.0571	8.45
35.0 ^o	0.0753	11.14
45.0 ^o	0.0978	14.46
55.0 ^o	0.1245	18.45
Löslichkeit der Allozimtsäure vom Schmp. 58 ^o .		
18.0 ^o	0.0514	7.62
25.0 ^o	0.0633	9.37
35.0 ^o	0.0838	12.39
45.0 ^o	0.1088	16.09
Löslichkeit der Allozimtsäure vom Schmp. 42 ^o .		
18.0 ^o	0.0604	8.95
25.0 ^o	0.0746	11.03
35.0 ^o	0.0988	14.61

Wie folgende Figur zeigt, ist die Löslichkeit der labilen Allozimtsäure-Modifikationen stets größer als die der stabilen. Dieses Verhalten steht im völligen Einklang mit dem notwendigen Verhalten von polymorphen Modifikationen. Auch die Lage der kryohydratischen Punkte

der drei Säuren harmoniert hiermit. Sie ergaben sich im Gefrierpunktsbestimmungsapparate mit nachfolgender Titration zu:

- 0.060° und 5.03 g im Liter bei der 42°-Säure,
- 0.054° » 4.26 » » » » » 58° » ,
- 0.046° » 3.87 » » » » » 68° » .



Die Molekulargewichte der gelösten Substanzen berechnen sich hieraus zu 141, 146 und 155, während der theoretische Wert 148 ist.

Es liegt also bisher kein Versuchsmaterial vor, das die Annahme einer chemischen Isomerie zwischen der 68°-Allozimtsäure einerseits und den 58°- und 42°-Säuren andererseits genügend begründen kann. Die gesamten Beobachtungen lassen es vielmehr sicher erscheinen, daß die Biilmannsche Annahme richtig ist und wir es hier mit drei polymorphen Modifikationen der *cis*-Zimtsäure zu tun haben.

Hrn. Prof. Giesel (Braunschweig) danke ich auch hier für die freundliche Überlassung des Versuchsmaterials und Hrn. Prof. W. H. Roth (Greifswald) für die Bestimmung der thermochemischen Daten.