

105° aufbewahrt und dann unmittelbar vor der Analyse 2 Stdn. in einem mit Phosphorpanoxyd getrockneten Luftstrom auf 100° erhitzt.

0.0350 g Sbst. in 7.484 g Wasser (2-dm-Rohr): $\alpha_D^{20} = +0.68^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +73^\circ$.

0.1941 g Sbst.: 0.3066 g CO₂, 0.1244 g H₂O. — Gef. C 43.08, H 7.17.

0.269 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.1075^\circ$, M = 233.

20 ml Destillat: $\Delta = 0.0045^\circ$. Alkohol: 0.0022 g oder 0.82% (Jodoform-Probe positiv). Glycerin-Bestimmung: 0.2510 g AgJ = 0.0984 g oder 36.60% Glycerin. Umgerechnet auf alkohol-freie Substanz C 43.01, H 7.12 und 36.90% Glycerin. Die Elementar-Analyse entspricht einer Abgabe von 1.28% Wasser (ber. C 43.01, H 7.09).

0.65 g des letzten Präparates wurden in wenig Wasser gelöst, mit 20 g geblümtem Natriumsulfat vermischt und die Mischung dann fein zerrieben. Das trockne Pulver wurde 4 Tage mit 100 ml reinem Essigester geschüttelt. Nach Abdestillieren des Essigesters und Trocknen bei 80° erhielten wir 0.0782 g eines ölichen Produktes, das 0.1118 g AgJ ergab und folglich 0.0438 g oder 56% Glycerin enthielt.

Diese Arbeit ist mit Unterstützung von Statens Videnskapelige Forskningsfond in Oslo ausgeführt.

136. C. Weygand und H. Baumgärtel: Über die metastabilen Modifikationen der *cis*-Zimtsäure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. März 1932.)

Nach den bisherigen, meist an Lösungen durchgeführten Versuchen existierten von der *cis*-Zimtsäure drei verschiedene Modifikationen, die Allo- und die beiden *iso*-Säuren, die wir im folgenden in Anlehnung an H. Stobbe und C. Schönburg¹⁾ nach ihren Schmelzpunkten einfach als 68°, 58° und 42°-Formen bezeichnen.

Wir bekamen bei der katalytischen Reduktion der Phenylpropiolsäure nach C. Paal stets die 58°-Form, und da in den von uns benutzten Räumen seit mehreren Jahren nicht mit *cis*-Zimtsäure gearbeitet worden war, blieb sie monatelang unverändert. Bei der Untersuchung nach der Deckglas-Methode²⁾ unter dem Polarisations-Mikroskop konnten wir zunächst die 42°-Modifikation aus der Schmelze auf keine Weise erhalten. Wir versuchten dann, eine Substanz zu finden, welche die *cis*-Zimtsäure-Schmelze zur Krystallisation anzuregen vermöchte, und fanden eine solche nach vielen vergeblichen Versuchen überraschenderweise in der gewöhnlichen *trans*-Zimtsäure. Die *cis*-Schmelze reagiert bei Zimmer-Temperatur auf Berührung mit *trans*-Säure-Partikeln, gleichgültig ob diese aus Lösung oder aus der erstarrten *trans*-Schmelze stammen, alsbald durch Erstarrung zur 42°-Form.

Wir hatten das Ausgangsmaterial anfangs nur aus Petroläther umkristallisiert. Obwohl die anfallende Modifikation den richtigen Schmelzpunkt (58°) zeigte, wurde trotzdem eine neue Portion nach C. Liebermann³⁾ über das Anilin-Salz gereinigt. Der Schmelzpunkt blieb zwar unverändert, aber die aus dem gereinigten Produkt bereiteten Schmelzen verhielten sich

¹⁾ A. 402, 187 [1914].

²⁾ C. Weygand, A. 469, 248; 472, 173 [1929]. C. Weygand u. W. Grünzig, Mikrochemie X, 1 [1931]. ³⁾ B. 24, 1102 [1891], 27, 2038 [1894].

abweichend: es trat jetzt nicht nur beim Animpfen mit *trans*-Säure, sondern auch beim Abkühlen auf etwa 0° freiwillig die 42°-Form auf, und die Schmelze erstarre auch bei Zimmer-Temperatur leichter von selbst, meistens zur 58°-Form, gelegentlich aber auch zu der inzwischen erschienenen 68°-Modifikation, deren Schmelzpunkt nun auch das Ausgangsmaterial zeigte.

Neben der 42°-Form erschien weiterhin gelegentlich beim starken Abkühlen Keime einer äußerst unbeständigen neuen Modifikation vom Schmp. 32°, die man am sichersten wie folgt erhält: die *cis*-Zimtsäure-Schmelze wird mit der 42°-Modifikation oder auch direkt mit *trans*-Zimtsäure angeimpft und, während die 42°-Form noch im Wachsen begriffen ist, auf 0° oder noch tiefer abgekühlt. Man beobachtet, daß dann aus der Krystallisationsfront an zahlreichen Stellen die etwas schneller wachsende Modifikation vom Schmp. 32° hervorbricht. Es gelingt zwar, diese auf frische Schmelzpräparate überzuimpfen, doch zählt ihre Lebensdauer auch dann nur nach Minuten, denn schon während des Wachsens zeigen sich sehr bald im erstarrten Anteil Keime der 42°-Form, von denen aus sich die letztere schnell ausbreitet. Der Schmelzpunkt der neuen Formation ließ sich daher nur schwer bestimmen; es ist auch leicht verständlich, daß sie bei dem zeitraubenden Arbeiten mit Lösungen nicht beobachtet worden ist. Im Gegensatz dazu sind die beiden anderen metastabilen Formen vom Schmp. 42° und 58° unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln in Gestalt von Deckglas-Präparaten sehr lange haltbar; bisher wurde beim Lagern noch kein Fall von freiwilliger Umwandlung festgestellt.

Die Impfbeziehung *trans*-Zimtsäure = *cis*-Zimtsäure 42° ist in mehrfacher Beziehung von Bedeutung. Es ist nicht wahrscheinlich, daß man es hier mit einem einfachen Weiterwachsen der *trans*-Krystalle in der *cis*-Schmelze zu tun hat, wie es zwischen isomorphen Modifikationen engverwandter Stoffe stattfindet. Es liegt vielmehr nahe, zu vermuten, daß die Impfwirkung über die sogen. „Doppelsäure“, die Molekülverbindung aus 1 Mol. *cis*- und 1 Mol. *trans*-Säure, zustande kommt. Nun hat vor einiger Zeit K. de Jong⁴⁾ festgestellt, daß man mit *trans*-Zimtsäure aus Lösungen, die ausgehend von den drei bekannten *cis*-Zimtsäure-Formen bereitet sind, stets nur eine und dieselbe Doppelsäure bekommt. Er schließt daraus, daß die drei *cis*-Zimtsäuren nicht, wie H. Stobbe annimmt, chemisch verschieden sind, sondern daß sie identisch sein müssen, und daß daher der „Isomerie-Beweis“ für die *cis*-Zimtsäuren von H. Stobbe und C. Schönburg widerlegt sei.

Unsere Beobachtungen werfen auf diese Frage ein neues Licht. Da die *trans*-Zimtsäure auf die *cis*-Schmelze eine ganz spezifische Impfwirkung ausübt, bei den Versuchen von K. de Jong aber, wie aus der Beschreibung hervorgeht, stets feste *trans*-Zimtsäure aufgetreten sein sollte, ist offenbar seine Argumentation nicht überzeugend. Die Tatsache, daß man aus beliebigen *cis*-Zimtsäure-Lösungen stets die gleiche Doppelsäure erhält, kann ebensowenig mehr als Kriterium für den rein physikalischen Polymorphismus gelten, wie die vollkommen analoge Tatsache, daß man die Lösungen oder Schmelzen der *cis*-Zimtsäure jederzeit mit beliebigen Modifikationen zur

⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 1092 [1929], 49, 216 [1930].

Erstarrung bringen kann. Übrigens ist die Annahme von K. de Jong, daß man, wenn die drei verschiedenen *cis*-Zimtsäure-Formen wirklich isomer wären, auch drei verschiedene Doppelsäuren müßte erhalten können, unseres Erachtens bereits in sich gar nicht stichhaltig: so wenig, wie etwas *cis*- oder *trans*-Formen, oder wie Keto-Enol-Isomere mit einem fremden Partner gleichermaßen Molekülverbindungen bilden müssen, so wenig ließe sich das von „Krypto-Isomeren“ (K. Schaum) fordern, deren konfigurative oder sonst feinbauliche Unterschiede nur noch nicht aufgeklärt sind.

Wir beabsichtigen indessen nicht, damit nun in die Frage nach der Gültigkeit von Isomerie-Beweisen einzutreten, wie sie H. Stobbe und C. Schönburg geführt haben, wir legen lediglich Wert darauf, festzustellen, daß der Polymorphie-Beweis von K. de Jong abgelehnt werden muß.

Wir schlagen für solche Modifikationen von Isomeren bei denen die einseitige oder wechselseitige Impfwirkung nicht auf den Isomorphismus zurückgeführt werden kann, die Bezeichnung analoge Formen vor, um sie von den korrespondierenden zu unterscheiden. In der auf S. 696 folgenden Arbeit wird gezeigt werden, daß sie nicht nur bei Äthylen-Stereomeren, sondern auch bei optischen Antipoden auftreten.

Kurze Charakteristik der vier *cis*-Zimtsäure-Modifikationen.

1. 68°-Form, Allosäure: Wächst sehr feinfaserig, bei Zimmer-Temperatur (22°) außerordentlich schnell (500 μ /sec.), zeigt zwischen gekreuzten Nikols blasse Polarisations-Töne.

2. 58°-Form, Isosäure von Liebermann: Erscheint bei Zimmer-Temperatur nach längerer Zeit spontan in der Schmelze, der 68°-Form ziemlich ähnlich und ebensoschnell wachsend. Gelegentlich Andeutung der Faserdrillung (rhythmische Bänderung).

3. 42°-Form, Isosäure von Erlenmeyer: Erscheint in der Schmelze spontan bei 0°, wächst mit mittlerer Geschwindigkeit (50 μ /sec., 22°), großflächig, daneben breite Nadeln, deren Zwischenräume durch klare Flächen ausgefüllt werden. Die Nadeln wachsen stets etwas schneller als die flächenhaften Gebilde der Formation. Polarisations-Töne der Flächen sehr lebhaft, der Nadeln fast nur grau. Ob es sich um zwei verschiedene Formen handelt, ist unsicher, Unterschiede im Schmelzpunkt bestehen nicht. Über die Erzeugung der 42°-Form durch *trans*-Zimtsäure vergl. S. 693.

4. 32°-Form: Erscheint in der stark gekühlten Schmelze manchmal neben der 42°-Form. Bricht aus der 42°-Front beim Abkühlen auf 0° oder tiefer hervor. Wächst etwas schneller als die 42°-Form (60 μ /sec., 22°); schon nach wenigen Minuten erscheinen in der 32°-Formation Kerne der 42°-Modifikation und zehren sie schnell auf. Polarisations-Töne etwas lebhafter als bei der 42°-Form, Habitus dieser ziemlich ähnlich.

Die Reihenfolge der Stabilitätsgrade ist dieselbe wie die der Schmelzpunkte. Mit Ausnahme der Metamorphose 32° → 42°, die sich bei tiefer Temperatur manchmal nur als Trübung der Grundformation bemerkbar macht, führen alle Umwandlungen zum vollständigen Umbau der weniger stabilen Bezirke.

Die Umwandlungs-Geschwindigkeiten betragen für die einzelnen Metamorphosen sämtlich bei 22° :

$$\begin{array}{lll} 58^\circ \rightarrow 68^\circ : 1.5 \mu/\text{sec.} & 42^\circ \rightarrow 58^\circ : 15 \mu/\text{sec.} & 42^\circ \rightarrow 68^\circ : 30 \mu/\text{sec.} \\ 32^\circ \rightarrow 42^\circ : 15 \mu/\text{sec.} & 32^\circ \rightarrow 58^\circ : 350 \mu/\text{sec.} & 32^\circ \rightarrow 68^\circ : 350 \mu/\text{sec.} \end{array}$$

Die Krystallisations- und Umwandlungs-Geschwindigkeiten wurden an Deckglas-Präparaten gemessen; sie sollen zur Orientierung dienen, lassen sich aber immerhin auf etwa 25% reproduzieren.

137. C. Weygand, A. Weißberger und H. Baumgärtel: Polymorphie-Erscheinungen bei den stereoisomeren Formen der Weinsäure-dimethylester.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. März 1932.)

Nachdem, wie A. Weißberger und R. Sängewald¹⁾ kürzlich mitteilten, der eine von uns (Weygand) eine neue Form des *d*-Weinsäure-dimethylesters vom Schmp. 50° festgestellt hatte, die zu der schon bekannten Modifikation vom Schmp. 48° bei gewöhnlichem Druck im Enantiotropie-Verhältnis steht, haben wir gemeinsam die Polymorphie-Eigenschaften aller vier stereoisomeren Weinsäure-dimethylester untersucht.

Nach der von C. Weygand²⁾ mehrfach geschilderten Methode erhielten wir dabei, durch Animpfen der *l*-Weinsäure-ester-Schmelze mit den beiden *d*-Ester vom Schmp. 48° bzw. 50° zwei *l*-Ester-Modifikationen, die ebenfalls die Schmpp. 48° bzw. 50° haben, und von denen die erstere bereits bekannt ist. Sie gleichen den impfenden Formen des Antipoden im Erstarrungs-Mechanismus, im allgemeinen Habitus und in den Krystallisations-Geschwindigkeiten weitgehend, wenn auch nicht bis zur vollkommenen Identität, und erzeugen ihrerseits in der *d*-Ester-Schmelze die gleichschmelzenden Formen. Es ist anzunehmen, daß der *l*-Ester trotz sorgfältiger Reinigung noch Spuren von Traubensäure-ester enthielt; eine geringe künstliche Beimengung von Traubensäure-ester (oder *l*-Ester) zur *d*-Ester-Schmelze verändert nämlich deren Erstarrungs-Mechanismus in Richtung der beim *l*-Ester auftretenden unbedeutenden Abweichungen, die praktisch nur an der 48° -Form zu beobachten sind. Auch die beiden *l*-Ester-Formen sind enantiotrop, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die beiden gleichschmelzenden Formen-Paare sich wechselseitig völlig entsprechen, sie sind daher im Sinne der voranstehenden Mitteilung als analoge Formenpaare zu bezeichnen.

Auffallenderweise gelingt es jedoch nicht, die *l*-Ester-Schmelze durch Animpfen mit der zuerst von T. S. Patterson beschriebenen, stabilen, bei 61° schmelzenden Modifikation des *d*-Esters zur Erstarrung anzuregen; sie verhält sich dieser Form gegenüber vollkommen indifferent, während die *d*-Ester-Schmelze von ihr, wie nicht anders zu erwarten, unverzüglich angeimpft wird. Daß eine bei 61° schmelzende Modifikation auch beim *l*-Ester möglich ist, kann keinem Zweifel unterliegen; auffällig und neu ist aber der Umstand, daß die wechselseitige Impfwirkung von optischen Antipoden auf ihre Schmelzen sich danach nicht nur als eine spezifische

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 13, 383 [1931]. ²⁾ A. 469, 248, 472, 173 [1929].