

Ueber die Zimmtsäure und die mit ihr  
isomere Atropasäure;

von *Demselden*.

Zweite Mittheilung.

---

Die nachstehenden Versuche sind angestellt, um aus ihnen Schlüsse auf die Constitution der Atropasäure ableiten zu können. — Die angewandte Atropasäure war auf's Sorgfältigste von Tropasäure und Isatropasäure befreit.

1. Beim Erhitzen mit einer achtprocentigen Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zerfällt Atropasäure in Kohlensäure und Benzoësäure. — 0,333 Grm. Atropasäure gaben 0,196 Grm. Kohlensäure oder 58,86 pC. (Rechnung für 2 At. Kohlensäure = 59,46 pC.). Es wurde eine Spur Ameisensäure im Destillat nachgewiesen.

2. Beim Schmelzen von Atropasäure mit Kalihydrat werden Aneisensäure und Alphetolylsäure gebildet.

Ich habe zweimal, jedesmal 2 Grm. Atropasäure mit 40 Grm. Kalihydrat geschmolzen, wobei sich das gebildete Kalisalz als Oel aus der Flüssigkeit ausschied. Das erste-mal, als das Schmelzen bis zur lebhaften Gasentwicklung fortgesetzt wurde, ging beim Destilliren der Schmelze mit Schwefelsäure keine flüchtige Säure über; die sehr kleine Menge fester Säure, welche erhalten wurde, glich der Benzoësäure. Bei dem zweiten Versuch wurde das Schmelzen unterbrochen, als die Entwicklung eines mit leuchtender Flamme verbrennenden Gases begann, und wurde die flüchtige Säure in der früher angegebenen Weise von der festen Säure getrennt. Die erstere erwies sich als Ameisensäure; ihr Barytsalz wurde durch Weingeist wasserfrei gefällt und zeigte alle Reactionen der ameisensauren Salze. Die feste Säure war leichter als Benzoësäure in Wasser löslich; sie bildete

ein in langen Nadeln krystallisirendes Kalksalz, welches dem benzoësauren Kalk sehr glich, aber im lufttrockenen Zustande enthielt :

	Rechnung für	
	$\text{Ca}, 2 \text{C}^6\text{H}^7\text{O}^2 + 3 \text{H}^2\text{O}$	
Wasser	14,83	14,80
Kalk	15,38	16,09.

Die aus dem Kalksalz geschiedene Säure schmolz bei 76 bis 76°,4.

0,2481 Grm. gaben 0,6416  $\text{CO}_2$  und 0,1326  $\text{H}^2\text{O}$ .

8 C	96	70,58	70,53
8 H	8	5,88	5,94
2 O	32	23,54	—
$\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^2$	136	100,00.	

Herr Prof. Strecker hat mich durch gütige Uebersendung einer Probe Vulpinsäure in den Stand gesetzt, die aus dieser Säure erzeugte Alphetoluylsäure mit der aus Atropasäure zu vergleichen. Ich habe namentlich festgestellt, dafs auch die Alphetoluylsäure aus Vulpinsäure ein dem benzoësauren Kalk gleichendes Kalksalz mit 3 At. Wasser bildet.

3. Beim Erhitzen von Atropasäure mit rauchender Salzsäure wird eine chlorhaltige Säure gebildet, durch deren Zersetzung Isatropasäure erhalten wird.

Die angewandte Salzsäure zeigte 1,18 spec. Gew.; es wurde 6 Stunden auf 137° erhitzt. Die Atropasäure lag nach dem Erkalten als halbflüssige amorphe Masse am Boden; sie wurde mit Aether aufgenommen und frei von anhängender Salzsäure gewaschen. Als sie hierauf mit wässrigem kohlen saurem Kali gekocht wurde, bildete sich Chlorkalium; aus der alkalischen Lösung schieden Mineralsäuren eine in Aether und in Benzol völlig lösliche Säure, welche bei anhaltendem Kochen mit Wasser langsam zu fester krystallinischer Isatropasäure erstarrte. Mit Benutzung der anderweitig gemachten Erfahrungen dürfen wir wohl annehmen,

dafs zunächst ein Additionsproduct von Salzsäure zu Atropasäure entstanden ist, aber die durch Zerlegung dieses Products erhaltene Isatropasäure scheint nicht das erste directe Zersetzungsproduct dieser chlorhaltigen Säure zu sein.

4. Atropasäure nimmt beim Behandeln mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung 2 Atome Wasserstoff auf und bildet eine von der Homotoluylsäure verschiedene Säure.

Die so erhaltene Blastophenylpropionsäure ist nicht wie die Stichophenylpropionsäure krystallisirbar, sondern bildet ein nicht erstarrendes Oel. Ihr Kalksalz ist sehr leichtlöslich, das Silbersalz scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser in Schuppen.

0,1672 Grm. der Säure gaben 0,4385  $\text{CO}^2$  und 0,1021  $\text{H}^2\text{O}$ .

0,2358 Grm. gaben 0,622  $\text{CO}^2$  und 0,1435  $\text{H}^2\text{O}$ .

	Neben Vitriolöl			
9 C	108	72,00	71,53	71,94
10 H	10	6,66	6,78	6,76
2 O	32	21,34	—	—
<hr/>				
$\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$	150	100,00.		

0,1622 Grm. des Silbersalzes gaben 0,069 Silber.

0,286 Grm. gaben 0,446  $\text{CO}^2$  und 0,092  $\text{H}^2\text{O}$ .

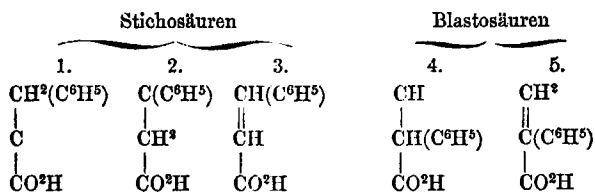
	Neben Vitriolöl		
9 C	108	42,02	42,52
9 H	9	3,51	3,57
Ag	108	42,02	42,54
4 O	32	12,45	—
<hr/>			
$\text{C}^9\text{H}^9\text{AgO}^4$	257	100,00.	

Benutzen wir nun die gewonnenen Resultate, um die Constitution der aus Atropin entstehenden Säuren daraus abzuleiten.

1. Die Entstehung von Benzoëssäure bei der Oxydation läßt erkennen, dafs die Atropasäure das Radical  $\text{C}^6\text{H}^5$  enthält.

2. Als einbasische Säure mufs sie ferner den Kohlensäurerest  $\text{HO} \cdot \text{CO}$  enthalten.

3. Die Gruppen  $C^2H^2$  kann die Bindung der Reste  $C^6H^5$  und  $HO.CO$  in fünf verschiedenen Weisen bewirken \*).



Die Formel 1 ist nach Glaser (diese Ann. CXLIII, 329) diejenige, welche der Zimmtsäure zukommt. Ich halte diese Ansicht für sehr wahrscheinlich. Säuren von der Formel 2 oder 3 würden schwerlich so gerade auf in Kohlensäure und Benzoësäure zerfallen, wie es die Zimmtsäure nach meinen früheren Versuchen bei der Oxydation thut; die Formeln 4 und 5 sind durch die Entstehung der Zimmtsäure aus Chloracetyl und Bittermandelöl und durch ihr Zerfallen in Benzoësäure und Essigsäure offenbar ausgeschlossen.

Nehmen wir diese Formel als feststehend für die Zimmtsäure, so ist die Frage nach der Constitution der Atropasäure leichter zu beantworten.

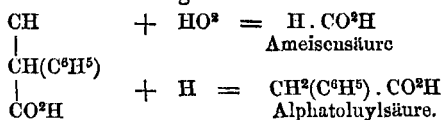
Die Atropasäure wird durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in eine von der Homotoluylsäure verschiedene Phenylpropionsäure verwandelt, was noch der Fall sein könnte, wenn ihr eine der Formeln 1, 2 oder 3 zukäme; sie ist also entschieden eine Blastosäure. Bevor wir zwischen den Formeln 4 und 5 entscheiden, müssen wir uns erinnern, daß zwei Säuren der Formel  $C^9H^8O^2$  aus Atropin erhalten werden, die Atropasäure und die Isatropasäure.

Von diesen ist die Atropasäure die weniger beständige. Sie wird leicht durch Chromsäure oxydirt, nimmt leicht Brom

---

\*) Ich sehe dabei ab von Erlenmeyer's Formel 3 (diese Annalen CXXXVII, 351), welche voraussetzt, daß Kohlenstoff dreiwertig auftreten könne.

oder Wasserstoff auf und zerlegt Hydriodsäure unter Abscheidung von Jod. Wenn schon diese Thatsachen für die Gegenwart von zweiwerthiger Kohle in der Atropasäure und also für die Formel 4 :  $\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5) \cdot \text{CO}^2\text{H}$  sprechen, so wird dieselbe durch die Spaltung, welche schmelzendes Kali bewirkt, noch wahrscheinlicher gemacht. Diese Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :



Sie würde nicht übereinstimmen mit der Formel 5, welche eine doppelte Bindung da voraussetzt, wo Spaltung erfolgt. Wir gelangen somit zu der Formel 4 für Atropasäure.

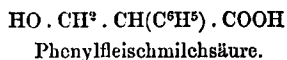
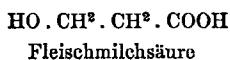
Die Isatropasäure \*) wird durch Chromsäure in achtprocentiger Lösung nicht verändert; sie nimmt auch bei mehrtägigem Behandeln mit Natriumamalgam keinen Wasserstoff auf, sie zerlegt Hydriodsäure von 1,625 spec. Gew. nicht wesentlich und addirt Brom \*\*) nicht mit derselben Leichtig-

\*) Diese Säure bildet mikroskopische monokline Krystalle, Combination von Säule und Basis. Die Winkel der Basis betragen  $88^{\circ},6$  und  $92^{\circ}$  nach Messungen vermittelt der Methode der Einschließung eines doppelbrechenden Kalkspathrhomboëders, welche Angaben also nur auf etwa einen halben Grad genau sind. Die Orthodiagonale verbindet die spitzen Winkel der Basis. Die Säule ist sehr wenig ausgedehnt, so daß der Habitus tafelförmig ist. Die Neigung der Säulenflächen gegen die Basis machte den Eindruck der Gleichartigkeit nach rechts und links und deshalb sind die Krystalle als monoklinisch bezeichnet. (Nach Beobachtungen von H. Guthe.)

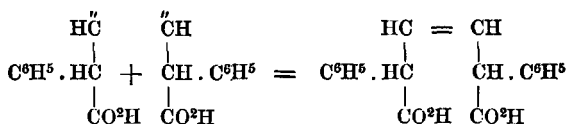
\*\*) Bromdampf verändert Isatropasäure wenig, die Gewichtszunahme betrug nur 13 pC. Durch Erhitzen mit Brom und Wasser auf  $100^{\circ}$  wurde eine bromhaltige Säure erhalten, welche aus der weingeistigen Lösung durch Wasser als pulveriger Niederschlag gefällt 51,10 pC. Brom hielt (Rechnung für  $\text{C}^9\text{H}^8\text{Br}^2\text{O}^2 = 51,95$  pC. Brom). Diese Säure, mag sie durch Addition oder Substitution entstanden sein, ist von der aus Atropasäure durch Brom entstehenden verschieden.

keit wie Atropasäure. Andererseits wird sie aus Atropasäure (oder Tropasäure) erhalten. Diese Verhältnisse entsprechen vollständig der Formel 5 :  $\text{CH}^2 \cdot \overset{\text{IV}}{\text{C}}(\overset{\text{IV}}{\text{C}^6\text{H}^5}) \cdot \text{CO}^2\text{H}$ , welche außerdem als die einzig mögliche übrigbleibt.

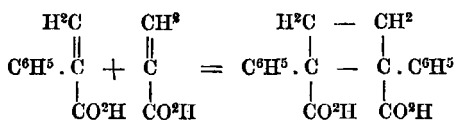
Die Formel der Tropasäure ist durch die der Atropasäure gegeben. Dasselbe Kohlenstoffatom, welches in der Atropasäure zweiwerthig auftritt, bindet in der Tropasäure noch 1 Atom Wasserstoff und einen Wasserrest OH, welche es beim Behandeln mit Baryt leicht als Wasser verliert. Tropasäure ist das der Fleischmilchsäure entsprechende Glied dieser Gruppe :



Bis jetzt habe ich bei diesen Erörterungen vorausgesetzt, daß Atropasäure und Isatropasäure beide einbasische Säuren seien; auch hat meine Betrachtung sich nicht auf die amorphe Säure von gleicher procentischer Zusammensetzung erstreckt, welche ich in meiner letzten Arbeit über Atropin beschrieben habe. Es läßt sich aber nicht verkennen, daß die bis jetzt festgestellten Eigenschaften namentlich die Isatropasäure nicht als sicher einbasische Säure characterisiren. Diese Säure und die amorphe Säure könnten zwei- oder mehrbasisch sein, und wenn wir die Formeln betrachten, welche ich der Atropasäure und der Isatropasäure beigelegt habe, so erkennen wir leicht, daß durch die Vereinigung zweier Molecule dieser Säuren zwei verschiedene zweibasische Säuren entstehen können. Der Zusammenhang der beiden Hälften dieser Säuren würde durch die beiden Affinitäten bewirkt sein, welche in der Atropasäure latent angenommen wurden und welche nach der ersten Ansicht in der Isatropasäure die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome bewirken.



Aus Atropasäure abgeleitete condensirte Säure.



Zweite condensirte Säure.

Nach den vorliegenden Beobachtungen vermag ich nicht mir eine bestimmte Ansicht darüber zu bilden, ob eine dieser Formeln der Isatropasäure oder der amorphen Säure zukommt. Dafür, daß die amorphe Säure eine complicirtere Zusammensetzung besitzt, scheint eben ihr Aggregatzustand zu sprechen; dagegen spricht die Thatsache, daß sie verhältnißmäßig leicht in Isatropasäure übergeht. Es ist unwahrscheinlich, daß durch die Mittel, welche diese Umwandlung bewirken, direct verbundene Kohlenstoffatome getrennt werden.

Wenn ich diese Frage jetzt unbeantwortet lasse, so glaube ich doch hoffen zu dürfen, daß die von mir beigebrachten Thatsachen zu ihrer Erledigung führen werden, wenn man, was bis jetzt nicht geschehen zu sein scheint, die Möglichkeit einer solchen Condensation bei dem Studium von anderen isomeren Säuren genügend beachtet.

Hannover, den 2. Juli 1868.