

3. 50 ccm gaben nach dem Titrieren mit Jod bei der Fällung mit Chlorbarium 0.3687 g Bariumsulfat.

Den 5 g Rongalit von 98.25 % entsprechen also:

Ber. Jod 16.24 g, NaOH 6.4 g, BaSO₄ 7.45 g.

Gef. » 16.20 », » 6.4 », » 7.37 ».

Die Reaktionsgleichung (II) ist hiernach in jeder Beziehung richtig¹⁾.

Hiernach erübrigt es sich vollständig, auf die an die besprochenen Beobachtungen angeknüpften, unzutreffenden, theoretischen Betrachtungen Orloffs näher einzugehen. Es soll somit nur noch energisch zurückgewiesen werden, daß der genannte Verfasser auch noch auf eine irrige Nomenklatur zurückgreifen will. Was Schützenberger in Händen hatte und Natriumhydrosulfit genannt hat, war und ist Na₂S₂O₄ + 2H₂O. Erst spätere Forscher haben die Oxydationsstufe des Schwefels SO aufgefunden und die bis jetzt nur in Form ihrer Aldehydverbindungen existierende Säure H₂SO₂ Sulfoxylsäure genannt.

Ludwigshafen a. Rh., den 3. Februar 1910.

78. Hans Stobbe: Die Absorptionsspektren der Zimtsäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 31. Januar 1910.)

Einar Biilmann²⁾ hat jüngst gezeigt, daß die in der Folge mit A, B und C bezeichneten Säuren,

A, die Isozimtsäure (Erlenmeyer sen.), Schmp. 42°,

B, die Isozimtsäure (Liebermann) . . » 58°,

C, die Allozimtsäure (Liebermann) . . » 68°,

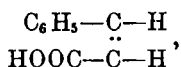
durch freiwillige Krystallisation oder Impfung ihrer unterkühlten Schmelzflüsse und ihrer übersättigten Lösungen wechselseitig in einander verwandelt werden können. Wir erfahren, daß die Schmelzen der drei Säuren bei 0° oder bei einer darunter liegenden Temperatur freiwillig zu Säure A krystallisieren, daß sie bei 44° durch Impfen

¹⁾ Hr. Orloff hat übrigens mit einem angeblichen Handelsrongalit von einem Gehalt von 78 bis 82.5 % NaHSO₂, CH₂O + 2H₂O gearbeitet, d. i. mit einem vielleicht durch allzulanges Lagern oder Feuchtwerden zersetzten Produkt, da das gute Handelsprodukt bekanntlich einen Gehalt von 88—90 % hat.

²⁾ Diese Berichte 42, 182 und 1443 [1909].

mit B zu Säure B, und daß sie bei einer bis zu 64° gesteigerten Temperatur durch Impfen mit C zu Säure C erstarren. Ferner erfahren wir, daß die Lösungen der drei Säuren in keimfreien Gefäßen je nach den äußeren Bedingungen, dem Lösungsmittel, der Konzentration, der Temperatur während des Krystallisationsvorgangs, entweder die Säure A oder die Säuren B oder C ausscheiden, und daß schließlich beim Impfen übersättigter Lösungen meist die dem Impfkristall entsprechende Säure A, B oder C auskrystallisiert.

Aus allen diesen Versuchsergebnissen, die inzwischen von C. Liebermann¹⁾ vervollständigt und in allen wesentlichen Punkten bestätigt wurden, schließt nun E. Biilmann, daß die drei krystallinischen Individuen A, B und C nicht als drei isomere Säuren aufzufassen sind, sondern daß sie vielmehr nur drei Gattungen einer einzigen Säure, der trimorphen *cis*-Zimtsäure,



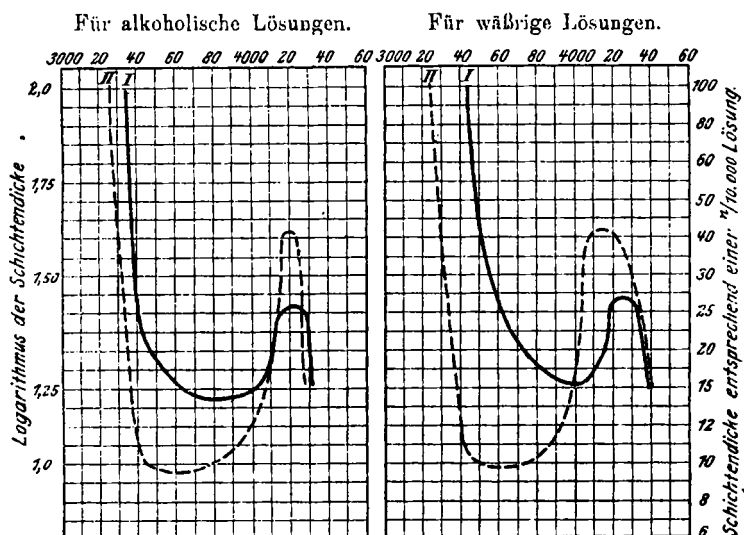
repräsentieren. Trifft diese Schlußfolgerung zu, so müssen diese drei krystallographisch verschiedenen Säuren identische Schmelzflüsse und Lösungen haben.

Seit mehreren Jahren mit dem Studium polymorpher Stoffe beschäftigt, stellte ich mir nun die Aufgabe, auch für den vorliegenden Fall, zunächst einmal für die Lösungen einen solchen Nachweis zu führen, also irgend eine ihrer physikalischen Konstanten zu bestimmen. Welche Konstante ermittelt wird und welche Methode hierzu angewandt wird, ist vorderhand vollständig gleichgültig. Zweckmäßig und am meisten Erfolg versprechend ist es jedoch, diejenige auszuwählen, welche ganz geringe Differenzen des Zustandes von Lösungen zu erkennen gestattet. Und das ist ohne Zweifel die spektroskopische, also bei den hier vorliegenden farblosen Substanzen die Bestimmung ihrer Absorptionsspektren im ultravioletten Strahlengebiet. Ich habe daher diese Methode angewandt, um so mehr, als ich ohnehin in letzter Zeit, unter der sehr geschickten Mitarbeit des Hrn. cand. chem. Erich Ebert, etwa sechzig strukturisomere, stereoisomere und polymorphe Äthylenderivate auf ihre optischen Konstanten untersucht habe.

Die Säure C wurde uns von Hrn. Liebermann, die Säure B von Hrn. Biilmann in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt. Wir sprechen beiden Herren auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank hierfür aus. Die Säure A stellten wir selbst nach der Biilmannschen Vorschrift dar. Von allen drei Säuren bereiteten wir

¹⁾ Diese Berichte 42, 1027 und 4659 [1909].

uns in sterilisierten Gefäßen unter sorgfältiger Abhaltung von Kristallkeimen $\frac{1}{100000}$ -normale alkoholische und wäßrige Lösungen, um ihre durch einen Eisenlichtbogen in einem Steinheilschen Quarzspektrographen erzeugten Spektren nach dem Hartley-Balyschen Verfahren für stufenweise veränderte Schichtdicken zu photographieren. Nach Eintragung der Logarithmen der Schichtdicken als Ordinaten, und der jeweiligen Grenzen der Absorptionsbänder (ausgedrückt in Schwingungszahlen) als Abszissen in ein Koordinatensystem konstruierten wir die Schwingungskurven, auf der linken Tafel für die alkoholischen, auf der rechten Tafel für die wäßrigen Lösungen.



- I. Volle Kurve { Säure A, Schmp. 42°.
 Säure B, » 58°.
 Säure C, » 68°.
 II. Punktierte Kurve, Zimtsäure,
 Schmp. 133°.

- I. Volle Kurve { Säure A, Schmp. 42°.
 Säure B, » 58°.
 Säure C, » 68°.
 II. Punktierte Kurve, Zimtsäure,
 Schmp. 133°.

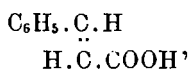
Die volle Kurve I zeigt auf beiden Tafeln das Absorptionsband der drei Säuren A, B und C. Wir sehen hieraus, daß die drei Säuren sowohl in alkoholischer, als auch in wäßriger Lösung optisch identisch sind, und haben somit einen Beweis für die Trimorphie der *cis*-Zimtsäure erbracht.

Dieses optische Resultat harmoniert aufs beste mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen, die W. Ostwald¹⁾ für die Säure B (Isozimtsäure 58°) und für die Säure C (Allozimtsäure 68°) ausgeführt hat. Die Konstante für B ($K = 0.0158$) und die Konstante für

¹⁾ In einer Abhandlung von Liebermann, diese Berichte 36, 181 [1903].

C ($K = 0.0162$) sind so ähnlich, daß Ostwald schon allein hiernach die Gleichheit der beiden Säuren für »nahezu zweifellos« hält. Fehlt jetzt vorläufig noch die Leitfähigkeitsmessung¹⁾ der Säure A (Isozimsäure 42°), so kann man doch schon aus meinen optischen Resultaten mit großer Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß ihre Konstante den K -Werten der beiden anderen Säuren gleich sein wird, so daß man also auch auf Grund ihres gleichen elektrolytischen Dissoziationszustandes die Identität der Lösungen der drei Individuen A, B und C wird folgern können.

Um nun zum Schluß noch zu zeigen, wie verschieden die Absorptionsvermögen zweier Stereoisomeren sein können, haben wir noch die Kurven der gewöhnlichen *trans*-Zimsäure (Schmp. 133°),



sowohl für die alkoholische, als auch für ihre wäßrige Lösung als punktierte Linien in die beiden Tafeln eingezeichnet. Ich habe geglaubt, die Lichtabsorption dieser Säure nochmals (des genaueren Vergleichs wegen) an unserem Apparate bestimmen zu müssen, obwohl sie schon vorher von Baly und Schäfer²⁾ an einem anderen Apparate ermittelt worden ist. Beide Stereoisomeren, die *cis*-Säure und die *trans*-Säure zeigen stark selektive Absorption. Ihre Bänder sind, wie immer bei stereoisomeren Äthylenverbindungen, von ähnlicher Gestalt; das Band der *trans*-Säure ist ein wenig breiter und tiefer als das Band der *cis*-Säure-Differenzen, denen man häufiger, gerade bei stereoisomeren Verbindungen mit der Atomgruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot$, begegnet. Die aromatischen, selektiv absorbierenden Stereoisomeren unterscheiden sich hierin viel mehr, als die kontinuierlich absorbierenden aliphatischen Stereoisomeren mit der Gruppe $\text{Alk} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot$; sie sind eben auch in spektraler Beziehung gerade so stark verschieden, wie in ihren anderen physikalischen Eigenschaften, in ihrer elektrischen Leitfähigkeit³⁾, in ihrem Lichtbrechungs- und Dispersionsvermögen⁴⁾.

¹⁾ Selbstverständlich muß diese Messung für A nachgeholt werden unter gleichzeitiger nochmaliger Bestimmung der Werte für B und C. Ich gedenke, diese Versuche demnächst auszuführen, wie ich auch weiterhin einige physikalische Konstanten der Schmelzflüsse bestimmen werde, um auf solche Weise volle Klarheit zu schaffen über die Gleichheit oder Verschiedenheit der drei Individuen im flüssigen Aggregatzustand.

²⁾ Journ. Chem. Soc. **98**, 1812 [1908].

³⁾ W. Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 276 [1889]; Schaller, ebenda **25**, 517 [1898].

⁴⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **29**, 2907 [1896].