

1.8-Dichlor-anthrachinon-5-carbonsäure, $C_{14}H_5Cl_2O_2 \cdot CO_2H$.
aus dem entsprechenden Aceanthrenchinon. Gelbe Nadeln, Schmp. 240°.

0.1650 g Sbst.: 0.3418 g CO_2 , 0.0312 g H_2O .

$C_{15}H_6O_4Cl_2$. Ber. C 56.07, H 1.87.

Gef. » 56.29, » 2.10.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

**32. C. Liebermann: Zu R. Stoermer und P. Heymanns
Abhandlung über die Bestimmung der Konfiguration der
stereoisomeren Zimtsäuren.**

(Eingegangen am 7. Januar 1913.)

In Nr. 14 dieser Berichte¹⁾ haben Stoermer und Heymann mitgeteilt, daß sie aus gewöhnlicher *o*-Nitrozimtsäure durch Belichtung mit ultravioletten Strahlen die stereoisomere *o*-Nitroallosäure erhalten und deren Konstitution einwandfrei dadurch erwiesen haben, daß diese *o*-Nitro-*allo*-zimtsäure bei der Reduktion glatt in Carbostyrol und nach der Diazotierung und Kochen mit Wasser in Cumarin übergeht.

Stoermer und Heymann finden in diesen Reaktionen mit Recht den Beweis, daß die *allo*-Zimtsäure die ihr von mir zuerteilte *cis*-Form besitzt.

Sonderbarerweise kommen sie aber gleichzeitig zu dem Schluß, daß »auf dem angeführten Wege zum ersten Mal ein Beweis für die Konfiguration der beiden Zimtsäuren erbracht worden« sei, der allerdings »eine Abweichung von der üblichen Auffassung nicht ergeben habe.« Die erstere Schlußfolgerung begründen sie noch damit, daß »nach den Untersuchungen von Liebermann²⁾ bei den beiden nicht substituierten Isomeren die Versuche nicht zu einem eindeutigen Ergebnis geführt haben.«

In den beiden letzteren Punkten kann ich den HHrn. Stoermer und Heymann nicht zustimmen und muß gegen diese Behauptungen Widerspruch erheben, um einer in der chemischen Literatur nicht gerade seltenen, die Sachlage verwirrenden Legendenbildung vorzubeugen.

In meiner vorzitierten Abhandlung handelt es sich um die Bildung von Truxon beim Behandeln von *allo*-Zimtsäure mit konzentrierter Schwefelsäure. Als ich den Versuch dann mit Zimtsäure

¹⁾ B. 45, 3099 [1912].

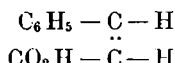
²⁾ B. 31, 2095 [1898].

wiederholte, erhielt ich allerdings auch da sehr kleine Mengen Truxon, aber nur in etwa $\frac{1}{11}$ der Ausbeute, wie von der *allo*-Zimtsäure aus.

Die Verschiedenheit der Reaktion von gewöhnlicher und von *allo*-Zimtsäure war hier so schlagend, daß ich dazu (l. c.) bemerkte:

»Diese verhältnismäßig leichte Truxonbildung der *allo*-Zimtsäure im Gegensatz zur Zimtsäure ist stereochemisch nicht ohne Interesse. Die Indonbildung gibt nämlich in der Tat ein gutes Kennzeichen ab zur Erkennung der *allo*-Zimtsäuren« und nach Anführung noch einiger weiterer Indonbildungen aus substituierten Zimtsäuren der *allo*-Form dann fortfuhr:

»Aus diesen Indon-(teils Truxon-)Bildungen folgt von neuem die sterische Formel:



für die *allo*-Zimtsäure-Gruppe.«

Ich kann wohl zugeben, daß die gleichzeitige Polymerisation des Indons in der konzentrierten Schwefelsäure zu Truxon nicht gerade erwünscht, und daß auch die Ausbeute an Truxon, auch aus *allo*-Zimtsäure, nicht eben hoch ist, so daß ein neuer Beweis wie der von Stoermer und Heymann immer erfreulich bleibt. Dies rechtfertigt aber deren oben angegriffene Behauptungen keineswegs. Denn ganz frei von Schönheitsfehlern sind ja auch die Versuche von Stoermer und Heymann nicht, und zwar in ganz ähnlicher Richtung wie meine. Bildet doch auch die gewöhnliche *o*-Nitro-zimtsäure bei der Reduktion Carbostyrol¹⁾), wenn auch anscheinend nicht mehr unter den milderden Bedingungen von Stoermer und Heymann, und läßt doch auch die Ausbeute an *allo*-Zimtsäure aus diazotierter *o*-Amino-*allo*-zimtsäure »recht zu wünschen übrig.«

Warum sollen denn nun auf einmal alle die anderen physikalischen und chemischen Merkmale der beiden Zimtsäure-Formen für die Entscheidung der Konfigurationsfrage keinen Wert mehr besitzen, »der größere Energiegehalt der *allo*-Form« in Gestalt ihrer höheren Verbrennungswärme²⁾ und ihrer fünfach größeren Leitfähigkeit³⁾, ihr niederer Schmelzpunkt und ihre enorm vergrößerte Löslichkeit, ihre charakteristische Labilität gegenüber zahlreichen Reagenzien, ihre vermehrte Reaktionsfähigkeit⁴⁾, lauter Eigenschaften, welche in gleicher Weise die unzweifelhafte *cis*-Form Maleinsäure von der unzweifelhaften

¹⁾ B. 14, 1916 [1881].

²⁾ B. 25, 91 [1892].

³⁾ B. 23, 516 [1890].

⁴⁾ B. 24, 2582 [1891]; 25, 957, 2124]1892].

trans-Form Fumarsäure charakteristisch, wenn auch kaum in so hohem Betrage wie bei den beiden Zimtsäure-Formen, unterscheiden?

So erfreulich daher auch die Bestätigung der sterischen Konfiguration der *allo*-Zimtsäure durch Stoermer und Heymann ist, so ist sie doch keineswegs weder der erste noch der einzige Beweis für diese Konfiguration.

83. Wilhelm Prandtl: Zwei Vorlesungsversuche über Diamant.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 8. Januar 1913.)

I. Darstellung künstlicher Diamanten nach Moissan.

Moissan¹⁾ hat bekanntlich künstliche Diamanten erhalten, indem er eine Lösung von Kohlenstoff in Eisen unter hohem Druck krystallisierten ließ. Er hat z. B. Eisen im elektrischen Flammenbogen geschmolzen, mit Kohlenstoff gesättigt und dann in einzelnen Tropfen aus bestimmter Höhe in Wasser und Quecksilber einfallen lassen. Bei der raschen Abkühlung erstarrt zuerst die Oberfläche der Eisenkugeln und zieht sich zusammen, während das flüssige Innere sich zunächst noch ausdehnt. Der durch die entgegengesetzten Volumenveränderungen in den Eisentropfen erzeugte hohe Druck soll die Diamantbildung begünstigen. Der Versuch Moissans lässt sich leicht als Vorlesungsversuch ausführen, wenn man das mit Kohlenstoff gesättigte flüssige Eisen alumino-thermisch im Flußspat-Schacht nach Prandtl und Bleyer²⁾ erzeugt und folgendermaßen verfährt: In eine zylindrische Blechbüchse von etwa 10 cm Durchmesser und etwa 12 cm Höhe stellt man konzentrisch einen Gasglühlicht-Zylinder (oder einen Blechzylinder von ähnlichem Durchmesser) und füllt den Zwischenraum zwischen Zylinder und Blechbüchse mit trockenem Flußpatpulver aus. In den Zylinder füllt man ohne Flußpat-Unterlage unmittelbar auf den Boden der Blechbüchse etwa 200 g des käuflichen Eisenthalmits, der mit etwa 10—15 g Kokspulver vermischt wurde, ein und zieht dann den Lampenzylinder heraus. Die also beschickte Büchse stellt man auf einen eisernen Ring von passender Größe, der in etwa 80 cm Höhe an einem Stativ befestigt ist. Auf die Standplatte des Stativs genau unter die Blechbüchse stellt man einen hölzernen Kübel, in dem sich

¹⁾ C. r. 123, 206 [1896]; 140, 185 [1905]. ²⁾ Z. a. Ch. 64, 217 [1909].