

#### 42. R. Stollé: Über die Einwirkung von Natriumhypobromit auf Semicarbazid (zur Abhandlung F. W. Linch)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 23. Januar 1913.)

Eine im Septemberheft des J. Ch. S. veröffentlichte Abhandlung von Frank William Linch »The Action of Sodium Hypobromite on Carbamide Derivatives Part I« soll, damit eine Aufnahme falscher Tatsachen in das Schrifttum verhindert wird, dahin richtiggestellt werden: Semicarbazid-chlorhydrat liefert bei der Einwirkung von Natrium-hypobromit unter den angegebenen Bedingungen Hydrazi-dicarbonamid (irrtümlich als *p*-Urazin<sup>2)</sup> von der nicht mehr gültigen Formel  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH.NH} \\ \text{NH.NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$  angesprochen).

Hydrazi-dicarbonamid hat wohl bei der Einwirkung von Natrium-hypobromit wieder Hydrazi-dicarbonamid (als *p*-Urazin angesprochen) geliefert. Es tritt auch unter den geeigneten Bedingungen Oxydation zu Azodicarbonamid ein.

Hydrazi-dicarbonamid (als *p*-Urazin angesprochen) liefert bei der Oxydation in heißer, wäßriger Lösung mit Chromsäure Azo-dicarbonamid<sup>3)</sup> (nicht etwa  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{N} & \cdots & \text{N} \\ \text{NH.NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$  oder  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{smallmatrix} \text{CO}$ ). Amido-urazol (*p*-Urazin) wird durch Chromsäure in der Hitze unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

Die Azoverbindung<sup>4)</sup>  $\begin{smallmatrix} \text{N}-\text{CO} \\ \text{N}-\text{CO} \end{smallmatrix} \text{N.NH}_2$  verpufft bei etwa 72° und wird durch Wasser schon in der Kälte zersetzt.

Die befremdende Beständigkeit der vermeintlichen, aus *p*-Urazin erhaltenen Azoverbindung machte mich auf das Unzulängliche der Untersuchung aufmerksam. Die weiteren Angaben habe ich nicht nachgeprüft.

Heidelberg, Chem. Institut d. Univ., 22. Januar 1913.

#### 43. W. A. Roth und R. Stoermer: Physikalisch-chemische Untersuchungen an aromatischen stereoisomeren Säuren. I.

[Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Universitäten Greifswald und Rostock.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1912.)

Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften von physikalisch-isomeren Körpern liegt eine Fülle von Beobachtungen vor, während stereoisomere Paare, speziell die interessanten aromatischen Säuren,

<sup>1)</sup> J. Ch. S. 101, 1755 [1912]; Ref. C. 1913, I, 100.

<sup>2)</sup> Th. Curtius und K. Heidenreich, J. pr. [2] 52, 482 [1895].

<sup>3)</sup> J. Thiele, A. 271, 229 [1892].

<sup>4)</sup> B. 45, 288 [1912].

noch verhältnismäßig wenig systematisch untersucht sind. Wie eng beide Probleme zusammenhängen können, zeigt das am besten bekannte stereoisomere Paar: die Zimt- und die Allozimtsäure, von denen die letztere in drei wohluntersuchten physikalisch-isomeren Formen auftritt.

Thermodynamisch läßt sich das Problem der Stereoisomerie nicht angreifen, wie dasjenige der physikalischen Isomerie, wo der tiefere Schmelzpunkt mit der größeren Löslichkeit und dem größeren Energieinhalt, also der größeren Verbrennungswärme, zusammengeht (vergl. z. B. Allozimtsäure oder monoklinen Schwefel). Im Gegensatz zu den physikalischen Isomeren sind die Lösungen, Schmelzen oder Dämpfe der Stereoisomeren nicht identisch; es handelt sich eben um chemisch und physikalisch verschiedene Körper. Trotzdem finden sich bei beiden Arten von Isomeren ganz ähnliche Erscheinungen: die eine stereoisomere Form, die *cis*-Form (Maleinsäure, die Allosäuren, die Cumarinsäuren), also die labilere, die laut Definition die größere Verbrennungswärme besitzt, weist fast ausnahmslos den tieferen Schmelzpunkt und die höhere Löslichkeit auf gegenüber der stabilen *trans*-Form (Fumarsäure, die Zimt- und Cumarsäuren). Die anscheinend vorhandenen Ausnahmen werden später bei den halogenierten Zimtsäuren zu diskutieren sein. Im Folgenden werden wir ein Beispiel dafür kennen lernen, daß die Schmelzpunktregel versagt.

Da die Lösungen der Stereoisomeren verschieden sind, kommt hier, wenigstens bei Säuren in wäßriger Lösung, noch ein weiterer charakteristischer Unterschied hinzu; fast ausnahmslos zeigt die labile Form die größere Dissoziation und somit die größere Reaktionsfähigkeit in Lösung oder zahlenmäßig ausgedrückt die größere Dissoziationskonstante, wofür durch die Untersuchungen besonders von Ostwald und seinen Mitarbeitern bereits ein gewisses Material vorliegt. Über die Beziehungen zwischen Dissoziationskonstante und Verbrennungswärme ist aber bisher, namentlich was stereoisomere Paare anbelangt, nicht allzuviel bekannt geworden. Stohmann hat für Strukturisomere gezeigt, daß die Säure mit dem größeren Leitvermögen stets auch die größere Verbrennungswärme besitzt, und hat dies für das Paar Malein- und Fumarsäure ebenfalls nachgewiesen<sup>1)</sup>. Er hat diese Beziehung sogar zur Kontrolle seiner Verbrennungswärmen benutzt und damit Fehler in seinen thermischen Bestimmungen aufgedeckt.

In der Folge scheint man trotz des spärlichen Materials die Allgemeingültigkeit der Beziehung stillschweigend angenommen zu haben; doch weisen die interessierten Fachgenossen, wie z. B. Michael<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 40, 357 [1889]; 46, 530 [1892].

<sup>2)</sup> Am. 39, 1 [1908].

auf die dringende Notwendigkeit hin, weiteres thermisches und elektrisches Material beizubringen. Von aromatischen Stereoisomeren sind z. B. bisher nur die Zimt- und die Allozimtsäure nach beiden Richtungen untersucht!

Wenige Worte seien einer nicht unwichtigen Arbeit von Derick<sup>1)</sup> gewidmet, der auf der von Stohmann beschrittenen Bahn noch einen Schritt weitergeht.

In einer interessanten Zusammenstellung der Resultate von v. Baeyer, Fichter und anderen zeigt er, daß wirkliche irreversible Umlagerungen organischer Basen und Säuren, wobei also stets stabilere Verbindungen gebildet werden, immer in der Richtung verlaufen, daß Körper entstehen, die gegen Ionisation stabiler sind, d. h. kleinere Dissoziationskonstanten haben. Derick wählt darum bei den betrachteten Umlagerungen die freie Energie der Ionisation,  $RT \ln k$  oder einfacher den Ausdruck  $\log_{10} k_{25^\circ}$  direkt zum Kriterium der Stabilität. Hiergegen lassen sich mancherlei Einwände erheben. Jedenfalls scheint uns die Umwandlungswärme, die namentlich bei festen Isomeren mit der Temperatur nur wenig veränderlich ist, immer noch ein besserer Maßstab für die Labilität zu sein als ein auf die Ionisation in wäßriger Lösung bei 25° bezüglicher Ausdruck, und wir stehen mit dieser Ansicht wohl nicht allein, trotzdem Berthelots *principe du travail maximum* nur eine grobe Annäherung ist.

Sonderbarerweise erwähnt Derick die Umwandlungswärme gar nicht als Kriterium der Labilität, obwohl diese Größe als Differenz zweier Verbrennungswärmen schon für mehrere der Reaktionen bekannt war, z. B. für die drei Dihydro-terephthalsäuren, die Derick als Paradigma der irreversiblen Umlagerung benutzt, ebenso für die Reaktion Methylanilin  $\rightarrow$  *o*-Toluidin und für andere durch einen geeigneten Katalysator einzuleitende Umlagerungen. Es sei nur kurz erwähnt, daß die Differenz der Verbrennungswärmen stets nach der erwarteten Richtung geht. Stereoisomere zieht Derick auffallenderweise nicht in den Kreis seiner Betrachtungen.

Unsere Messungen, soweit sie bisher reichen, haben nun auch für Stereoisomere einen völligen Parallelismus zwischen Verbrennungswärme und Dissoziationskonstante ergeben, so daß bis auf einige halogenhaltige Säuren, deren thermisches, elektrisches und auch optisches Verhalten noch nicht aufgeklärt ist, der Satz gilt:

Die infolge von (einfacher oder mehrfacher) Konjugation oder infolge ihrer räumlichen Lagerung stabileren Säuren haben die kleineren Verbrennungswärmen und die kleineren Dissoziationskonstanten als die labileren Isomeren.

Besonders interessant ist ein stereoisomeres Paar, bei dem die gebräuchlichsten Methoden der Charakterisierung (Schmelzpunkt, Löslichkeit in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln) keinen deutlichen Unterschied ergaben, während die Bestimmung der Ver-

<sup>1)</sup> Am. Soc. 32, 1333 [1910].

brennungswärme und des elektrischen Leitvermögens einen solchen erwies, und zwar in dem zu erwartenden Sinne, daß die nach der Herstellungsart labilere Säure die größere Verbrennungswärme und Dissoziationskonstante besitzt (*i*-Amyl-cumar- und -cumarinsäure).

Thermochemisch waren bisher nur zwei Paare von stereoisomeren aromatischen Säuren untersucht worden, nämlich außer den schon erwähnten Zimtsäuren (Stohmann) die von Riiber und Schetelig<sup>1)</sup> verbrannte Cinnamyliden- und *allo*-Cinnamyliden-essigsäure. Doch möchten wir den letzteren Versuchen kein sehr großes Gewicht beilegen, weil die Einzelwerte ziemlich stark schwanken und die Mittel da, wo ein Vergleich mit Daten anderer Forscher möglich ist, bei Naphthalin und Zimtsäure, etwas zu hoch sind. Die Verfasser finden für die Cinnamyliden-essigsäure eine Verbrennungswärme von 1311.8 kg-Cal. pro Molekül, mit einer numerischen Unsicherheit von 2.0, für die *allo*-Form 1320.7 mit einer Unsicherheit von 1.9 kg-Cal. Die molekulare Umwandlungswärme, 8.9 kg-Cal., ist also wohl mit einer Unsicherheit von 2 kg-Cal. nach oben oder unten behaftet. Der Wert scheint uns in der Tat um etwa diesen Betrag zu hoch zu sein.

Da durch die Untersuchungen des einen von uns<sup>2)</sup> eine große Reihe von weiteren ungesättigten aromatischen Säuren in der labilen Form verhältnismäßig leicht zugänglich geworden ist, haben wir uns vereinigt, um die physikalischen Eigenschaften der stabilen und der aus ihnen durch Bestrahlung mit Uviol-Licht gewonnenen labilen Formen zu untersuchen.

Außer den Schmelzpunkten wurden die Verbrennungswärmen, die Dissoziationskonstanten und die Löslichkeiten in Wasser von 25° bestimmt. Ferner wurden drei flüssige Ester optisch untersucht, weil bisher wenig Material über die optischen Eigenschaften von Stereoisomeren vorliegt und das vorliegende z. T. widerspruchsvoll ist.

#### Arbeitsmethoden.

Die durch tagelanges Erwärmen auf 35°, Schütteln, Abkühlen auf 25° und Filtrieren hergestellten gesättigten Lösungen der Säuren wurden mit ca.  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge im schwachen Überschuß versetzt und mit ebenso verdünnter Salzsäure und Phenolphthalein zurücktitriert. Meist wurde ein Teil der ursprünglichen Lösung direkt und, wo es die extreme Verdünnung nicht verbot, nach geeigneter Verdünnung zur Bestimmung des Leitvermögens benutzt, wobei abwechselnd zwei Kohlrauschsche Gefäße mit fixierten Elek-

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 48, 351 [1904].

<sup>2)</sup> Stoermer, B. 42, 4865 [1909] und 44, 637 [1911], wo die Herstellungsweise der meisten von uns untersuchten Präparate angegeben ist.

trogen (von C. Richter-Berlin) verwendet wurden. Nur bei den Oxysäuren mußte zur Analyse der gesättigten Lösungen ein anderes Verfahren benutzt werden, da sich die Lösungen nicht scharf titrieren ließen. Die Dissoziationskonstanten wurden da an Lösungen bestimmt, deren Konzentration aus der eingewogenen Menge berechnet wurde. Mit Hilfe des spezifischen Leitvermögens und der Dissoziationskonstanten konnte dann die Konzentration der gesättigten Lösung abgeleitet werden.

Das von Kahlbaum bezogene Leitfähigkeitswasser wurde vor dem Gebrauch in einer jahrelang ausgelaugten Flasche durchlüftet; hierbei mußte die von draußen angesaugte Luft nicht nur eine reichlich 1 m lange Schicht Natronkalk, sondern auch einen Turm mit  $\text{KHSO}_4$  passieren, eine Vorsicht, die sich in unserer hauptsächlich Landwirtschaft treibenden Gegend als wohlbegründet erwies; denn als ohne Vorschaltung des sauren Absorptionsmittels in einer Versuchsreihe Dissoziationskonstanten gefunden wurden, die mit steigender Verdünnung deutlich abnahmen, gab das Leitfähigkeitswasser mit Neßlerschem Reagens eine ziemlich starke Reaktion und der Natronkalk noch deutlich nach Ammoniak!

Das Leitvermögen des Wassers ( $1.5-2 \cdot 10^{-6}$ ) wurde nicht in Abzug gebracht. Die Verdünnungen wurden mit sorgfältig ausgewogenen Kolben bei  $25^\circ$  ausgeführt, nur in einem Fall, wo sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, durch Wägung; hierbei und auch bei allen Titrationen wurde der Einfachheit halber  $g = \text{ccm}$  gesetzt.

Auf die Einzelheiten der Verbrennungen braucht nicht eingegangen zu werden, da in einer früheren Arbeit <sup>1)</sup> alles nötige mitgeteilt ist. Der Wasservwert von Bombe + Calorimeter, der je nach der angewendeten Wassermenge rund 2625 oder 2830 g-cal. pro Grad war, geht letzten Endes auf elektrische Messungen zurück, so daß die primären Angaben Joules sind, doch sind diese in das zurzeit noch gebräuchlichere Maß, in g-cal. umgerechnet, und zwar mit dem Wert 4.189 für das mechanische Wärmeäquivalent. — Die Korrekturen für Zündung, Zündfaden und gebildete Salpetersäurelösung betragen ca. 30 g-cal. Die Gewichte der verbrannten Substanz sind nicht auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Um Zerstäubung beim Einlassen des Sauerstoffes zu verhindern und sichere Zündung zu erzielen, wurden die festen Säuren entweder gerade bis zum Schmelzen erhitzt und mit dem eingetauchten Fädchen erkalten gelassen oder sie wurden in Pastillenform gebracht und auf den Zündfaden gelegt. Daß beide Methoden zu den gleichen Werten führen, zeigen u. a. die Versuche mit den Butyl- und den Acetylsäuren. Die drei flüssigen Ester konnten ihrer geringen Flüchtigkeit wegen ohne jede Schutzmaßregel verbrannt werden.

Zwei Versuche mit derselben Substanz weichen, wie die Tabellen auf S. 267 zeigen, selten um mehr als 1 ‰ von einander ab. Größer als 1.5 ‰ ist die Differenz nur in zwei Fällen, nämlich bei der Propylcumarinsäure, wo sie in maximo 2.2 ‰ beträgt, aber die Unsicherheit durch Häufung von Einzelversuchen verringert werden

<sup>1)</sup> Roth, A. 373, 249 [1910].

konnte, und bei der *allo-p*-Methoxy-zimtsäure. Hier liegen die Verhältnisse ungünstiger; es lagen zwei verschiedene Präparate vor, beide nur in geringer Menge, so daß die Temperaturerhöhung bei beiden Verbrennungen nur  $0.7\text{--}0.75^\circ$  betrug. Die Differenz zwischen beiden Werten ( $1.7\text{‰}$ ) erklärt sich z. T. aus der Kleinheit der Temperaturerhöhung, doch scheinen auch die Präparate nicht ganz identisch gewesen zu sein, da die Schmelzpunkte um einen Grad auseinander lagen. Bis auf diesen einen ungünstigen Fall glauben wir, daß unsere Endresultate bis auf  $1\text{‰}$ , vielleicht sogar etwas weniger, richtig sind<sup>1)</sup>. Es sei ausdrücklich betont, daß die letzte Ziffer, namentlich bei den molekularen Verbrennungswärmen, keine reelle Bedeutung mehr besitzt und darum in der zusammenfassenden Tabelle petit gedruckt ist.

Während wir bei den Verbrennungswärmen Präzisionsarbeit geliefert zu haben glauben, haben wir die Dissoziationskonstanten und die Löslichkeiten trotz der angewendeten Sorgfalt nicht sonderlich genau bestimmen können. Zum Teil liegt dies wohl an unserem Wasser, zum anderen Teil an der Schwerlöslichkeit mancher stabilen Säuren, von denen eine nur eine  $1/12000$ -normale Lösung gab. Doch unterscheiden sich die Löslichkeiten und die Dissoziationskonstanten der Stereoisomeren meist so bedeutend, daß sichere Schlüsse gezogen werden konnten. In einigen Fällen war die labile Säure so löslich, daß mit dem vorliegenden kostbaren Material keine Sättigung einer titrierbaren Menge Lösung hergestellt werden konnte.

Die von uns in erster Linie gesuchte Größe, die Umwandlungswärme, beträgt im günstigsten Fall nicht mehr als  $7\text{‰}$  der direkt bestimmbar Größe, der Verbrennungswärme, ist also mit Hilfe der Bombe kaum genauer zu erhalten als auf etwa  $15\text{‰}$ . Es soll darum versucht werden, sie auf einem anderen, direkteren Wege zu bestimmen. Wir hoffen, das elegante Paal-Skitasche Reduktionsverfahren verwenden zu können, wo die Wärmetönungen weit geringer sind als bei der brutalen Zertrümmerung des ganzen Moleküls in der Bombe. Wir bitten die Fachgenossen, uns die calorimetrische Verfolgung solcher Reduktionen von ungesättigten Paaren für die nächste Zeit zu überlassen.

In der folgenden Tabelle sind unsere numerischen Endresultate (bis auf die refraktometrischen Daten der drei Ester) zusammengestellt. —  $V_{\min}$ . bedeutet den reziproken Wert der Löslichkeit, d. h. die Anzahl Liter Wasser, die man mindestens braucht, um bei  $25^\circ$  1 Mol. Säure in Lösung zu bringen. Sämtliche Substanzen wurden in besonderer Reinheit neu für diese Untersuchungen hergestellt.

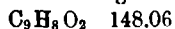

<sup>1)</sup> Die maximalen Differenzen betragen im Mittel  $0.9\text{‰}$ !

Tabelle I.


Substanz	Verbrennungs- wärme	Umwandlungs- wärme	Dissoziations- konstante · 10 <sup>5</sup>	Verhältnis	V <sub>min.</sub>	Verhältnis
	kg-Cal.	pro Mol.				
Zimtsäure . . . . .	1041.4	6.7	3.81	3.7	270	15.4
Allo-zimtsäure . . . . .	1048.1		14.10		17.5	
Methyl-cumarsäure . . . .	1162.4	6.2	2.07	2.6	2120	> 8
Methyl-cumarinsäure . . .	1168.6		5.40		< 250	
Äthyl-cumarsäure . . . . .	1317.0	6.5	2.12	2.1	2110	63
Äthyl-cumarinsäure . . . .	1324.4		4.54		333	
Propyl-cumarsäure . . . .	1472.0	5.9	—	—	—	—
Propyl-cumarinsäure . . .	1477.9		—		—	
Butyl-cumarsäure . . . . .	1632.4	6.4	—	—	—	—
Butyl-cumarinsäure . . . .	1638.8		—		—	
<i>i</i> -Amyl-cumarsäure . . . . .	1791.5	1.6	1.4	3	11900	5.7
<i>i</i> -Amyl-cumarinsäure . . .	1793.1		4.24		2070	
Acetyl-cumarsäure . . . . .	1209.0	2.2	5.0	2.2	1430	7.9
Acetyl-cumarinsäure . . .	1213.1		ca. 11		180	
Piperonyl-acrylsäure . . . .	1068.8	9.0	2.5	4.4	ca. 7000	ca. 18
Allo-piperonyl-acrylsäure .	1077.8		10.91		< 400	
<i>p</i> -Oxy-zimtsäure . . . . .	992.4	5.1	2.34	3.6	126	3.0
Allo- <i>p</i> -oxy-zimtsäure . . .	997.5		8.44		41.6	
<i>p</i> -Methoxy-zimtsäure . . . .	1164.2	9.4	2.1	4.4	2500	28
Allo- <i>p</i> -methoxy-zimtsäure .	1173.0		9.29		90.6	
Methyl-cumarinsäure-äthyl- ester . . . . .	1495.7	—	—	—	—	—
Äthyl-cumarsäure-methyl- ester . . . . .	1491.8	4.7	—	—	—	—
Äthyl-cumarinsäure-methyl- ester . . . . .	1496.5		—		—	

Die folgende Tabelle II enthält die Einzelheiten unserer calorimetrischen Versuche: ob die Substanz aus dem Schmelzfluß erstarrt oder zu Pastillen gepreßt war, die angewandte Menge, die beobachtete, für den Wärmeaustausch mit der Umgebung korrigierte Temperaturerhöhung und die spezifische Verbrennungswärme, ferner die auf die genauen Molekulargewichte bezogenen molekularen Verbrennungswärmen für konstantes Volumen und konstanten Druck, letzteren Wert, mit dem weiterhin allein gerechnet wird, fett gedruckt.

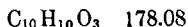
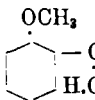
Tabelle II. Verbrennungswärmen.

1. *ortho*-Verbindungen. — Säuren.Zimtsäure,  Schmp. 132–133°

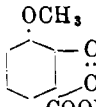
Past.	0.69235	1.7340°	7033 g-cal.
geschm.	0.69935	1.7485	7029 pro g
»	0.60340	1.5100	7028 »
			<u>7030 ± 2</u>

1040.9 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
1041.4 » » » » » » DruckAllo-zimtsäure,  Schmp. 58°

Past.	0.66315	1.6680°	7076 g-cal.
geschm.	0.41715	1.0545	7074 pro g
			<u>7075 ± 1</u>

1047.5 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
1048.1 » » » » » » DruckMethyl-cumarsäure,  Schmp. 182–183°

geschm.	0.62285	1.5560°	6526 g-cal.
»	0.61620	1.5405	6522 pro g
			<u>6524 ± 2</u>

1161.8 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
1162.4 » » » » » » DruckMethylcumarinsäure,  Schmp. 91–92°

geschm.	0.59860	1.5030°	6557 g-cal.
»	0.60370	1.5200	6560 pro g
			<u>6559 ± 2</u>

1168.0 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
1168.6 » » » » » » DruckÄthyl-cumarsäure,  $C_{11}H_{12}O_3$   
Schmp. 133–134°

geschm.	0.71145	1.7345°	6860 g-cal.
»	0.59600	1.4540	6853 pro g
»	0.66455	1.6170	6856 »
			<u>6856 ± 2</u>

1317.0 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
1317.9 » » » » » » Druck192.10 Äthyl-cumarinsäure,  
Schmp. 101–102°

geschm.	0.63890	1.5660°	6892 g-cal.
»	0.64150	1.5700	6889 pro g
»	0.60125	1.4685	6890 »
			<u>6890 ± 1</u>

1323.6 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
1324.4 » » » » » » DruckPropyl-cumarsäure,  $C_{12}H_{14}O_3$   
Schmp. 105–106°

geschm.	0.65085	1.6485°	7139 g-cal.
»	0.59410	1.5025	7132 pro g
			<u>7136 ± 4</u>

1470.8 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
1472.0 » » » » » » Druck206.11 Propyl-cumarinsäure,  
Schmp. 83–84°

geschm.	0.66825	1.7005°	7159 g-cal.
»	0.59170	1.5095	7174 pro g
»	0.49780	1.2715	7165 »
»	0.61585	1.5640	7167 »
»	0.66410	1.6845	7158 »
			<u>7165 ± 3</u>

1476.8 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
1477.9 » » » » » » DruckButyl-cumarsäure,  $C_{13}H_{16}O_3$   
Schmp. 89–90°

geschm.	0.58800	1.5575°	7411 g-cal.
Past.	0.54895	1.4465	7407 pro g
			<u>7409 ± 2</u>

1630.9 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
1632.4 » » » » » » Druck220.13 Butyl-cumarinsäure,  
Schmp. 53–54°

geschm.	0.55645	1.4685°	7438 g-cal.
»	0.57920	1.5305	7432 pro g
Past.	0.67635	1.7900	7443 »
			<u>7438 ± 3</u>


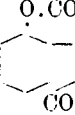
1637.3 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
1638.8 » » » » » » Druck



Diese beiden noch nicht beschriebenen Säuren, entsprechend die beiden folgenden Amylverbindungen, wurden von Stoermer und Ladewig nach dem für die Propylsäuren angegebenen Verfahren (B. 44, 646 [1911]) mit Hilfe von *n*-Butyljodid gewonnen und mehrfach aus Petroläther umkrystallisiert. Nähere Angaben folgen demnächst.

<i>i</i> -Amyl-cumarsäure, $C_{14}H_{18}O_3$ 234.14				<i>i</i> -Amyl-cumarinsäure, Schmp. 80–80.5°			
Schmp. 79–79.5°				Schmp. 80–80.5°			
geschm.	0.53160	1.4465°	7648 g-cal.	geschm.	0.42150	1.1500°	7649 g-cal.
Past.	0.60500	1.6440	7640 pro g	Past.	0.49090	1.3375	7652 pro g
$7644 \pm 4$				$7651 \pm 2$			
1789.8 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.				1791.4 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.			
1791.5 » » » » » Druck				1793.1 » » » » » Druck			

$C_{11}H_{10}O_4$  206.08

Acetyl-cumarsäure, 				Acetyl-cumarinsäure, 			
Schmp. 154–155°				Schmp. 85°			
geschm.	0.77730	1.6235°	5863 g-cal.	geschm.	0.59515	1.2470°	5883 g-cal.
»	0.65725	1.3730	5866 pro g	»	0.75100	1.5715	5889 pro g
»	0.60055	1.2570	5867 »	»	0.65255	1.3670	5882 »
$5865 \pm 1$				$5885 \pm 2$			
1208.7 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.				1212.8 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.			
1209.0 » » » » » Druck				1213.1 » » » » » Druck			

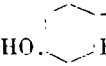
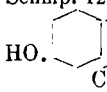
Der bisher nicht erreichte hohe Schmelzpunkt der Acetyl-cumarsäure wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren der Säure von Tiemann und Herzfeld (Schmp. 146°) aus Benzol erhalten. Die Reinheit der Säure wurde durch Analyse kontrolliert.

0.1398 g Sbst.: 0.3284 g  $CO_2$ , 0.0611 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{10}O_4$ . Ber. C 64.1, H 4.8.

Gef. » 64.06, » 4.88.

## 2. *para*-Verbindungen.

$C_9H_8O_3$ 164.06				Allo- <i>p</i> -oxy-zimtsäure, Schmp. 126–127°			
<i>p</i> -Oxy-zimtsäure, 							
Schmp. 206°				Schmp. 126–127°			
Past.	0.56600	1.2220°	6044 g-cal.	Past.	0.50760	1.1005°	6073 g-cal.
»	0.52900	1.1425	6050 pro g	»	0.54730	0.9915	6079 pro g
$6047 \pm 3$				$6076 \pm 3$			
992.1 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.				997.2 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.			
992.4 » » » » » Druck				997.5 » » » » » Druck			

<sup>1)</sup> Diese bisher unbekannte Allosäure wurde durch die Stoermersche Umlagerung von Hrn. Stockmann soeben aus *p*-Oxy-zimtsäure dargestellt.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> 178.08

*p*-Methoxy-zimtsäure,  
Schmp. 170° (flüssige Krystalle)  
Klärpunkt 185°.

Allo-*p*-methoxy-zimtsäure,  
Schmp. 65–66°, bzw. 66°

Von jeder Verbindung wurden zwei verschiedene Präparate untersucht.

I. geschm. 0.72830 1.6925° 6532 g-cal.  
I. » 0.54595 1.2735 6538 pro g  
II. » 0.64110 1.4915 6533 »  
6534 ± 2

I. geschm. 0.29645 0.7015° 6592 g-cal.  
II. » 0.31645 0.7460 6581 pro g  
6587 ± 6

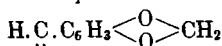
1163.6 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
**1164.2** » » » » » Druck

1173.0 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
**1173.6** » » » » » Druck

Die *p*-Methoxy-zimtsäure wurde zur Reinigung wiederholt aus Eisessig und aus Alkohol umkrystallisiert, die *allo*-Form aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther und dann aus Benzol + Petroläther oder wenig heißem Wasser.

3. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> 192.06

Piperonyl-acrylsäure,  
Schmp. 238°

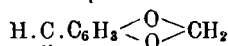


COOH.C.H

Past. 0.50620 0.0105° 5567 g-cal.  
geschm. 0.57320 1.1390 5563 pro g  
5565 ± 2

**1068.8** kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
und Druck.

Allo-piperonyl-acrylsäure,  
Schmp. 99–100°



H.C.COOH

Past. 0.65805 1.3135° 5616 g-cal.  
geschm. 0.59360 1.1870 5611 pro g  
Past. 0.71505 1.4285 5608 »  
5612 ± 2

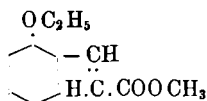
**1077.8** g-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
und Druck.

Der gegen früher 2–3° höhere Schmelzpunkt der Allosäure wurde erreicht durch wiederholtes Umkrystallisieren der Säure aus Benzol + Petroläther und schließlich aus Schwefelkohlenstoff.

## 4. Ester.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> 206.11

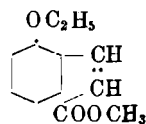
Athyl-cumarsäure-methylester,  
Sdp. 306–307°



0.48640 1.2535° 7229 g-cal.  
0.55515 1.4305 7235 pro g  
7232 ± 3

1490.6 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
**1491.8** » » » » » Druck

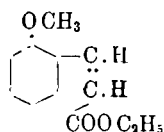
Äthyl-cumarinsäure-methylester,  
Sdp. 288.5–289.5°



0.56565 1.4610° 7254 g-cal.  
0.60485 1.5595 7256 pro g  
7255 ± 1

1495.3 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.  
**1496.5** » » » » » Druck

Methyl-cumarinsäure-äthylester,  
Schmp. 291—292.5°



0.60895	1.5695°	7250 g-cal.
0.55420	1.4295	7251 pro g
		7251 ± 1

1494.5 kg-Cal. pro Mol. bei konst. Vol.

1495.7 » » » » » Druck.

Tabelle III. Dissoziationskonstanten und Löslichkeiten bei 25°.

V	$\kappa \cdot 10^6$	Dissoziations- konstante	V <sub>min.</sub> (Reziproke Lös- lichkeit der bei 25° ge- sättigten Lösung)
Zimtsäure, C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (Zwei verschiedene Präparate)			
393	108.8	42.8	3.84.10 <sup>-5</sup>
478	97.9	46.8	3.82
734	77.4	56.8	3.78
786	75.4	59.3	3.88
1465	52.6	77.0	3.72
∞		370.5	3.81.10 <sup>-5</sup>
Allozimtsäure, C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>			
Ein unscharf bei 67° schmelzendes Präparat, das uns von dritter Seite geliefert war, gab uns eine mit steigender Verdünnung schwach ansteigende Dissoziationskonstante (im Mittel 14.8.10 <sup>-5</sup> ). Wir ziehen die Angaben von Jul. Meyer vor (l. c.). Weitere Angaben s. Landolt-Börnstein-Roth.			
		14.10.10 <sup>-5</sup>	15.8 (Schmp. 58°) oder 17.5 (Schmp. 68°)
Methyl-cumarsäure, C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>			
2147	32.7}	70.1	2.07.10 <sup>-5</sup>
2160	32.4}		2120
2391	30.6}	74.3	2.08
2495	30.2}		
∞		369	2.07.10 <sup>-5</sup>
Methyl-cumarinsäure, C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>			
250	161.8	40.4	5.39.10 <sup>-5</sup>
320	140.4	44.9	5.27
556	106.0	58.9	5.46
1005	76.7	77.1	5.49
∞		369	5.40.10 <sup>-5</sup>
Äthyl-cumarsäure, C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>			
2113	33.1}	70.1	2.12.10 <sup>-5</sup>
2110	33.3}		2110
∞		368	

< 250  
Vollständige Sättigung  
noch nicht ganz erreicht

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 17, 978 [1911].

Äthyl-cumarinsäure,  $C_{11}H_{12}O_3$ 

375	120.9	45.3	$4.61 \cdot 10^{-5}$	333
595	91.0	55.9	4.58	
955	71.6	68.4	4.44	
1190	63.9	76.0	4.52	
$\infty$		368	$4.54 \cdot 10^{-5}$	

*i*-Amyl-cumarsäure,  $C_{14}H_{18}O_3$ 

11500	10.5	121.9	$1.4 \cdot 10^{-5}$	11900
12300	10.0			
$\infty$		366.5		

*i*-Amyl-cumarinsäure,  $C_{14}H_{18}O_3$ 

2070	45.2	93.7	$4.24 \cdot 10^{-5}$	2070
$\infty$		366.5		

Acetyl-cumarsäure,  $C_{11}H_{10}O_4$ 

1429	61.3	86.2	$5.0 \cdot 10^{-5}$	1430
1446	58.6			
$\infty$		368		

Acetyl-cumarinsäure,  $C_{11}H_{10}O_4$ 

180.5	269.7	48.7	11.17	180
448	160.4	71.8	10.57	
894	107.4	96.0	10.30	
$\infty$		368	ca. $11.10^{-5}$	

Der deutliche Abfall der Konstanten weist auf Gegenwart von Spuren Ammoniak in Wasser hin.

*p*-Oxy-zimtsäure,  $C_9H_8O_3$ 

125.5	151.9	—	—	125.5
250	110.0	27.5	$2.38 \cdot 10^{-5}$	
263	105.5	27.8	2.32	
496	78.3	36.9	2.34	
524	75.3	39.4	2.42	
1044	50.15	52.4	2.23	
$\infty$		370	$2.34 \cdot 10^{-5}$	

Allo-*p*-oxy-zimtsäure,  $C_9H_8O_3$ 

41.6	512.0	—	—	41.6
103	318.6	32.9	$8.39 \cdot 10^{-5}$	
256	199.1	50.1	8.43	
523	134.2	70.2	8.49	
$\infty$		370	$8.44 \cdot 10^{-5}$	

*p*-Methoxy-zimtsäure,  $C_{10}H_{10}O_3$ 

2496	30.0	74.9	$2.07 \cdot 10^{-5}$	2500
4968	20.6	102.3	2.13	
$\infty$		369	$2.10 \cdot 10^{-5}$	

Allo-*p*-methoxy-zimtsäure,  $C_{10}H_{10}O_3$ 

90.6	364.1	33.0	9.69 · 10 <sup>-5</sup>	90.6
245	208.3	51.1	9.07	
250	207.1	51.8	9.17	
489	144.5	70.6	9.25	
499	141.8	70.7	9.11	
834	107.4}			
879	105.0}	91.0	9.42	
∞		369	9.29 · 10 <sup>-5</sup>	

Piperonyl-acrylsäure,  $C_{10}H_8O_4$ 

7465	17.1	128	2.5 · 10 <sup>-5</sup>	ca. 7000
∞		369		Vollständige Sättigung noch nicht ganz erreicht

Allo-piperonyl-acrylsäure,  $C_{10}H_8O_4$ 

400	172.8	69.2	10.80 · 10 <sup>-5</sup>	< 400
798	117.9	94.1	10.94	Vollständige Sättigung
1592	78.8	125.4	11.00	noch nicht ganz erreicht
∞		369	10.97 · 10 <sup>-5</sup>	

## Diskussion der Verbrennungswärmen.

Ein direkter Vergleich der von uns bestimmten Verbrennungswärmen mit älteren Daten ist nur bei den nicht substituierten Zimtsäuren möglich. Stohmann und seine Mitarbeiter haben beide Formen, Ossipow, sowie Riiber und Schetelig nur die stabile Zimtsäure verbrannt<sup>1)</sup>. Stohmanns und Klebers Wert für die Allozimtsäure ist mit dem unsrigen identisch, obwohl jene Autoren die relativ stabilste Form (Schmp. 68°), wir die mittlere Modifikation (Schmp. 58°) verbrannt haben. Daß die Differenzen zwischen den drei allotropen Formen nur gering sind, geht wohl aus den Messungen von Julius Meyer (Löslichkeiten und daraus abgeleitete Lösungswärmen) und Roth (Erstarrungswärmen)<sup>2)</sup> hervor.

Jenes ältere Präparat (Schmp. ca. 67°, unscharf), das uns etwas zu hohe und schwankende Werte für die Dissoziationskonstante gegeben hatte, zeigte eine etwas kleinere Verbrennungswärme (1046.9 kg-Cal. pro Molekül bei konstantem Druck, statt 1048.1); doch war das Präparat nicht einwandfrei, so daß auf den um ein Geringes kleineren Wert kein Gewicht zu legen ist. Sobald uns größere Mengen reiner Allozimtsäure in ihren verschiedenen Modifikationen zur Verfügung stehen, hoffen wir, die Messungen nach einer direkteren Methode wieder aufnehmen zu können.

Während wir den von Stohmann und uns gefundenen Verbrennungswert der Allozimtsäure für sicher halten, haben wir gegen den von Stohmann, Kleber und Langbein angegebenen Wert für die gewöhnliche Zimtsäure kleine Bedenken. Der Wert (1042.7) scheint

<sup>1)</sup> S. Landolt-Börnstein-Roth.

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 17, 978 [1911]; 18, 99 [1912].

uns etwas zu hoch und wir ziehen den unserigen 1041.5 vor<sup>1)</sup>; nicht nur, weil mit dem Stohmannschen Wert die Umwandlungswärme der Allozimtsäure deutlich kleiner würde als diejenige der meisten Cumarinsäuren, nämlich nur 5.3 kg-Cal., sondern noch aus einem anderen Grunde. Spaltet eine feste aromatische Säure Kohlensäure ab und bildet einen flüssigen Kohlenwasserstoff oder Phenoläther, so ist der Wärmewert dieser Reaktion nach Stohmann im Mittel etwa 7 kg-Cal. Aus Stohmanns Daten folgt aber für die Reaktion: Zimtsäure = Styrol + CO<sub>2</sub> eine Wärmetönung von nur knapp 4 kg-Cal., während unsere Daten zu dem normaleren Wert 6 führen.

Die noch größeren Verbrennungswärmen für Zimtsäure, die Ossipow und Riiber-Schetelig angeben, wollen wir nicht näher diskutieren, denn wir halten die Werte für ungenauer als Stohmanns und unsere, wie schon die 3—4-mal größeren »mittleren Fehler« der Einzelmessungen erweisen.

In viel höherem Maße ist ein indirekter Anschluß an die (außerordentlich exakten) Messungen von Stohmann und seinen Mitarbeitern möglich. Stohmann hat aus seinem reichen Versuchsmaterial die »Wärmewerte« für gewisse Substitutionen abgeleitet, die zwar keine Naturkonstanten sind, aber, wenn man ähnliche Körperklassen vergleicht, doch nur sehr wenig zu schwanken scheinen. So entspricht z. B. der Ersatz eines Wasserstoffes durch die Gruppe OCH<sub>3</sub> bei der Benzoesäure dem Wert 123.6 kg-Cal.; wir finden als Differenz der Verbrennungswärmen von *p*-Methoxy-zimtsäure und Zimtsäure den fast identischen Wert 122.8. Ähnliches gilt für die OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe (Ersatz für Wasserstoff in Phenoläthern nach Stohmann im Mittel 278.5 kg-Cal., bei unseren Säuren 276.4). Die flüssigen Methyl-ester der festen, einbasischen aromatischen Säuren haben nach Stohmann eine um 171.6—173.6 kg-Cal. größere Verbrennungswärme als die freien festen Säuren; wir finden 172.1 und 173.9. Bei den Äthylestern sind die Zahlen bei Stohmann 324—328, für den von uns untersuchten Fall ist die Zahl 327. Nicht so gut ist die Übereinstimmung bei dem Ersatz von  $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ < \text{O} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$  für H<sub>2</sub>, wo auch das Material äußerst dürftig ist.

<sup>1)</sup> Ein anderes, sehr gut gereinigtes und lange über Phosphorpentoxyd getrocknetes Zimtsäure-Präparat gab in Pastillenform die spezifische Verbrennungswärme  $7032 \pm 2$  g-cal., also molekular 1041.2 bzw. 1041.8 kg-Cal., d. h. fast den gleichen Wert. Der früher von dem einen von uns Z. El. Ch. 18, 99 [1912] angegebene Wert 7025 scheidet also aus.

Relativ große Schwankungen haben wir für den Wärmewert von  $\text{CH}_2$  gefunden, wie er sich aus den Verbrennungswärmen der homologen Säuren ableitet. Wir finden für die Äthersäuren (Methyl- bis *i*-Amyl-cumar- bzw. -cumarinsäure)

in der <i>trans</i> -Reihe	in der <i>cis</i> -Reihe
155.5 kg-Cal.	155.8 kg-Cal.
154.1 »	153.5 »
160.4 »	160.9 »
159.1 »	154.3 »

Die Werte schwanken also beträchtlich, wenn auch die Mittel (unter vollständiger Ausnutzung des Zahlenmaterials berechnet) durchaus normal sind, nämlich 157.3 und 156.3. Anscheinend fallen die Butylsäuren etwas heraus. So konstant, wie häufig angenommen wird, sind übrigens die Differenzen bei Stohmanns und anderer Messungen auch nicht, z. B. findet man in der Malonsäurereihe, um nur vergleichbare Daten (nämlich diejenigen von festen Säuren) heranzuziehen, Schwankungen zwischen 154 und 159 kg-Cal.

#### Diskussion der Dissoziationskonstanten.

Auch hier liegt kein sehr reiches Vergleichsmaterial vor<sup>1)</sup>, nur für die Zimtsäuren und die *p*-Oxy-zimtsäure. Für die gewöhnliche Zimtsäure fanden bei 25° Ostwald 3.55, White und Jones 3.68, Schaller 3.9, wir  $3.81 \cdot 10^{-5}$ . Für die Allozimtsäure fanden Ostwald, Bjerrum und Julius Meyer in guter Übereinstimmung 13.8—14.1; auf unseren etwas größeren Wert legen wir kein großes Gewicht, und Baders noch größerer (15.6) scheint von Ostwald angezweifelt zu werden. Jedenfalls bedürfen die elektrischen Werte der Zimtsäuren weniger der Nachprüfung als die thermischen, die wir gelegentlich vorzunehmen gedenken. Für die *p*-Oxy-zimtsäure fand Ostwald seinerzeit 2.1, während unser Wert 2.34 ist. Da unsere Säure rein war und die Einzelwerte ziemlich gut übereinstimmen, möchten wir unserem Werte zunächst den Vorzug geben.

Auch die *m*-Oxy-zimtsäure wurde gelegentlich von uns untersucht. Sie gab den überraschend hohen Wert 4.03, auch eine erheblich höhere Löslichkeit als die *para*-Säure (fast doppelt so groß!). Da die Verbrennungswärme aber ein klein wenig niedriger war (um 0.7 ‰), also im Widerspruch zur Stohmannschen Regel steht, möchten wir die Versuche erst mit einem anderen Präparat wiederholen, ehe wir sie als sicher ansehen.

Wie verschieden dieselben Substitutionen in der Benzoe- und der Zimtsäurereihe wirken, zeigt die folgende Zusammenstellung:

<sup>1)</sup> Siehe Landolt-Börnstein-Roth.

	Benzoessäure $6.5 \cdot 10^{-5}$	Zimtsäure $3.8 \cdot 10^{-5}$	Allozimtsäure $14.1 \cdot 10^{-5}$
OH . . . . in <i>ortho</i> -Stellung	102	2.1	—
O.CH <sub>3</sub> . . . »	8.15	2.1	5.4
O.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . »	—	2.1	4.55
i-O.C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> . . »	—	1.4	4.25
O.CO.CH <sub>3</sub> . . »	33.3	5.0	11
	Benzoessäure $6.5 \cdot 10^{-5}$	Zimtsäure $3.8 \cdot 10^{-5}$	Allozimtsäure $14.1 \cdot 10^{-5}$
OH . . . . in <i>para</i> -Stellung	2.85	2.35	8.45
O.CH <sub>3</sub> . . . »	3.2	2.1	9.3
O.CO.CH <sub>3</sub> . . »	4.2	—	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ . . »	—	2.5	10.9

Wir können auf die an sich sehr interessante Diskussion dieser Zahlen nur insoweit eingehen, als die *cis*- und *trans*-Formen in Frage kommen. Jedenfalls ist die Wirkung der Substitutionen in den Zimtsäurereihen, namentlich in der *trans*-Reihe, verhältnismäßig gering, weit geringer als in der Benzoessäurereihe, wo sich die *ortho*- und *para*-substituierten Säuren in verblüffender Weise unterscheiden und die maximalen Schwankungen fünfmal größer sind.

Die Nähe des Substituenten macht hier ihren Einfluß auf das Carboxyl deutlich geltend. Das ist besonders bei der Salicylsäure in die Augen springend. Bei der Cumarsäure wirkt das sehr entfernt stehende Hydroxyl überhaupt nicht mehr; leider ist der Vergleich mit der Cumarinsäure nicht möglich, da sie ja in freiem Zustand nicht existenzfähig ist. Aber selbst bei den Methyläthersäuren, bei denen an sich eine starke Abschwächung gegenüber den nichtsubstituierten Säuren zu beobachten ist, wirkt bei der *cis*-Form die Nähe des Methoxyls wieder wesentlich stärker acidifizierend. Ganz Analoges gilt für die *para*-Reihe, wo auffälligerweise die Wirkung des Methoxyls noch stärker in die Erscheinung tritt als in der *ortho*-Reihe, während bei der *p*-Methoxy-benzoessäure die entfernte Stellung des Methoxyls nicht mehr zur Geltung kommt.

Da die Allo-*p*-methoxy-zimtsäure im Gegensatz zu der Methylcumarinsäure ein krystallisierendes Anilinsalz zu bilden imstande ist, war von dem einen von uns schon bei brieflichem Austausch der Ergebnisse die auffällig größere Acidität dieser Säure vorhergesagt worden, was die Messungen dann auch bestätigt haben.

Man kann jetzt auf Grund der experimentellen Befunde sagen: Bildet eine von zwei stereoisomeren Säuren ein unlösliches Anilinsalz, so liegt ihre Dissoziationskonstante oberhalb von  $5.4 \cdot 10^{-5}$ , wahrscheinlich bei mindestens  $8-9 \cdot 10^{-5}$ . Es



ist dies jetzt bereits an einer ganzen Reihe von Fällen bestätigt worden, die zum Teil erst später publiziert werden sollen, so außer bei den angeführten Säuren und der Allozimtsäure (Liebermann) bei der Piperonyl-acrylsäure, der Allo-*o*-chlor-zimtsäure, bei beiden  $\alpha$ -Chlor-zimtsäuren und anderen halogenierten Zimtsäuren.

Verhältnis der Dissoziationskonstanten und Verbrennungswärmen zur Umlagerung der stabilen Form.

In einem eigentümlichen Verhältnis stehen die Dissoziationskonstanten zweier stereoisomerer Säuren zu dem Betrage der Umlagerung, der bei der Belichtung stabiler Formen durch die ultravioletten Strahlen der Schottischen Uviolampe maximal erreicht wird. Die maximale Umlagerung ist von dem einen von uns für verschiedene Säuren aufs neue bestimmt worden, weil sich bei den früheren Bestimmungen<sup>1)</sup> Ungenauigkeiten herausgestellt hatten, die nicht bloß auf die unvermeidlichen Fehlerquellen zurückzuführen waren, sondern zum Teil ihren Grund darin hatten, daß die Belichtungen nicht immer ausschließlich in der Nähe des positiven Pols (der oberen Region) der Quecksilberlampe vorgenommen waren. In der folgenden Tabelle sind die Beträge der Umlagerung der stabilen Form in die labile in runden Zahlen angegeben worden, so wie sie sich bei der Belichtung in alkoholischen Lösungen ergeben haben. Nur wo das nicht durchführbar war, sind die Beträge der Umlagerung in der wäßrigen Natriumsalzlösung angeführt, was, wie die Versuche ergeben haben, eine gewisse, aber nicht große Verschiedenheit zur Folge hatte.

Säure	Umlagerung in die <i>allo</i> -Form in Prozenten	Verhältnis der Dissoziations- konstanten
Zimtsäure . . . . .	30	3.7 : 1
Cumarsäure . . . . .	75	—
Methyl-cumarsäure . . . .	85	2.6 : 1
Äthyl-cumarsäure . . . . .	95—99	2.1 : 1
Acetyl- <i>o</i> -cumarsäure . . . .	99	2.2 : 1
<i>p</i> -Cumarsäure . . . . .	35	3.6 : 1
<i>p</i> -Methoxy-zimtsäure . . . .	30—35	4.4 : 1
Piperonyl-acrylsäure . . . .	27	4.4 : 1
<i>o</i> -Chlor-zimtsäure <sup>2)</sup> . . . .	40	3.2 : 1
$\alpha$ -Chlor-zimtsäure <sup>2)</sup> . . . .	22	ca. 16 : 1
Fumarsäure . . . . .	25	ca. 13 : 1

<sup>1)</sup> B. 44, 637 [1911].

<sup>2)</sup> Diese Säuren sollen erst später eingehend behandelt werden.

Es ergibt sich mit Annäherung aus der Tabelle, daß, je kleiner das Verhältnis der Dissoziationskonstanten ist, um so größer der Betrag der Umlagerung ist und umgekehrt. Die *p*-Methoxy-zimtsäure lagert sich zu 30–35 % in die labile, stärker saure *allo*-Form um, die strukturisomere Methyl-cumarsäure dagegen zu 85 %, entsprechend den Verhältnissen 4.4 : 1 und 2.6 : 1. Hierbei ist angenommen, daß die Stärke der Säuren ihr Verhältnis beibehält, wenn man das Lösungsmittel wechselt, nämlich statt Wasser, in dem die Dissoziationskonstante gemessen wurde, den physikalisch-chemisch ganz ähnlichen Äthylalkohol nimmt, in dem die Umwandlung vor sich gegangen ist. Wie weit das zulässig ist, läßt sich nach dem spärlichen Zahlenmaterial, das bisher für schwache Elektrolyte vorliegt, nicht sicher beurteilen.

Inwieweit bei der *trans* → *cis*-Umlagerung die Art der sich gegenseitig anziehenden oder absättigenden Gruppen eine Rolle spielt, wird sich wohl erst erörtern lassen, wenn das Tatsachenmaterial umfangreicher ist.

Ähnliche Beziehungen wie bei den Dissoziationskonstanten scheinen sich, wenn auch nicht so deutlich, zwischen dem Betrag der maximalen Umlagerung und der Verbrennungswärme wiederzufinden. Je mehr Energie dazu gehört, die stabile Form in die labile umzulagern, je schwieriger also die Umlagerung eintritt, um so größer sollte die Umwandlungswärme sein. In vielen Fällen liegen die Unterschiede in den Umwandlungswärmen innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen, so daß die Beziehung verdeckt wird. Am deutlichsten kommt auch sie bei den einzigen von uns untersuchten strukturisomeren Paaren heraus: bei den Methyläthersäuren. Bei der *o*-Methyl-cumarsäure ist der maximale Umsatz fast dreimal so groß als bei der *p*-Methoxysäure; die Umwandlungswärme beträgt im ersten Fall 6.2, im zweiten hingegen 9.4 kg-Cal. pro Molekül. Ausdrücklich heben wir hervor, daß hierüber erst ein viel größeres Tatsachenmaterial Aufschluß bringen kann.

Bei Benutzung einer anderen, noch kürzere Wellen ausstrahlenden Energiequelle verschieben sich die Verhältnisse vielleicht; denn das Absorptionsvermögen spielt bei der Energieaufnahme natürlich eine ausschlaggebende Rolle. Die Hauptabsorptionsgebiete der Säuren liegen aber wohl sicher bei Wellenlängen unter 300  $\mu$ , der Grenze des Strahlungsbereiches der Uviolglaslampe. Zahlen liegen noch kaum vor; bekannt ist nur, daß Zimtsäure bei 270  $\mu$  ein starkes Absorptionsband besitzt. Wie sich die Absorption nach Lage und Stärke durch Einführung von OH, OCH<sub>3</sub>,  $\text{<}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{>CH}_2$  usw. ändert, ist noch nicht bestimmt. Voraussichtlich wirkt OH und  $\text{<}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{>CH}_2$  stark, die Oxalkylgruppen

weniger. Die Bestimmung der Absorption und Untersuchungen darüber, ob sich bei Benutzung kurzwelligeren Lichtes ein anderes Gleichgewicht zwischen der labilen und stabilen Form einstellt oder ob die Umlagerung nur rascher verläuft, wären also von Interesse, sind aber mit der uns zur Verfügung stehenden Apparatur nicht auszuführen.

#### Cumar- und Cumarinsäure-ester.

Die Umwandlungswärme von Äthyl-cumarsäure-methylester in den betreffenden Cumarinsäureester beträgt 4.7 kg-Cal. pro Mol., während sie für die freien Säuren größer ist, 6.5 kg-Cal. Außer den von Ossipow untersuchten Dimethylestern von Fumar- und Maleinsäure sind noch keine Paare von labilem und stabilem Ester verbrannt, so daß noch kein sicheres Analogon vorliegt. Ossipow findet als Differenz für die Ester 6.8 kg-Cal., während für die Säuren 6.2 kg-Cal. (Stohmann), 6.5 kg-Cal. (Rotb und Wallasch) und 8.2 kg-Cal. (Luginin) gefunden sind. Nach Luginin-Ossipow wäre also auch bei den aliphatischen Verbindungen die Umwandlungswärme der Ester kleiner als die der Säuren. Aber ein Vergleich von Daten verschiedener Forscher ist nur dann sicher, wenn deren Messungen bei anderen scharf definierten Verbindungen sehr gut übereinstimmen. Und diesen Anschluß an sichere Werte findet man bei Ossipow nicht immer.

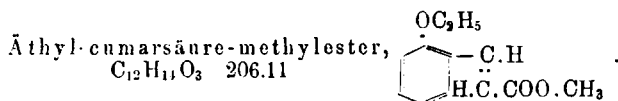
Die Verbrennungswärmen der beiden strukturisomeren Cumarinsäureester,  $C_{12}H_{11}O_3$ <sup>1)</sup>, sind so gut wie identisch. Daß die Differenzen zwischen den Verbrennungswärmen der Ester und Säuren vollständig normal sind, ist schon S. 273 erwähnt.

Alle drei Ester wurden optisch untersucht und zwar die beiden labilen durch Prof. von Auwers, der uns die Daten freundlichst zur Verfügung stellte.

Bisher liegt über die optischen Eigenschaften von aromatischen Stereoisomeren wenig Material vor. Brühl hat<sup>2)</sup> 4 Paare untersucht: die Zimtsäure und die Cinnamyliden-essigsäure nebst den zugehörigen labilen Formen in verschiedenen Lösungsmitteln und die Methyl- und Äthylester der Zimtsäuren in homogenem Zustande.

Alle vier Paare sind nach Brühls Ausdruck »heterospektisch« und das ist unser Paar ebenfalls. Ferner schließen sich unsere Ester den nichtsubstituierten Zimtsäureestern gut an. Die *o*-substituierten Äthergruppen erhöhen die spezifischen Exaltationen der Ester etwas, die Dispersionen beträchtlich. Wie so häufig, haben die stabileren Formen die größeren Dichten und Brechungsvermögen, sind also kompakter gebaut.

<sup>1)</sup> R. Stoermer, B. **44**, 653 [1911].    <sup>2)</sup> Ph. Ch. **21**, 390, 404 [1896].



$d_4^{13.75} = 1.0998$ ,  $n_D^{18.75} = 1.56318$ ,  $n_D = 1.57188$ ,  $n_F = 1.59680$ ,  $n_G = 1.6233$  (nicht ganz scharf).

	$M_C$	$M_D$	$M_{F-C}$	$M_{G-C}$
Beob.	60.88	61.65	2.96	5.23
Ber.	56.46	56.84	1.24	2.00
EM	+ 4.42	+ 4.81	+ 1.72	+ 3.23
EΣ	+ 2.14	+ 2.33	+ 139 %	+ 162 %

Äthyl-cumarinsäure-methylester,  $C_{12}H_{14}O_3$  206.11.

$d_5^{16.45} = 1.0981$ ,  $n_C^{16.45} = 1.54724$ ,  $n_D = 1.55431$ ,  $n_F = 1.57381$ ,  $n_G$  war mit dem Prisma IIb nicht sicher zu beobachten.

	$M_C$	$M_D$	$M_{F-C}$
Beob.	59.55	60.18	2.37
Ber.	56.46	56.84	1.24
EM	+ 3.09	+ 3.34	+ 1.13
EΣ	+ 1.50	+ 1.62	+ 91 %

Methyl-cumarinsäure-äthylester,  $C_{12}H_{14}O_3$  206.11.

$d_4^{16.7} = 1.1016$ ,  $n_C = 1.54697$ ,  $n_D = 1.55399$ ,  $n_F = 1.57303$ ,  $n_G$  nicht bestimmt.

	$M_C$	$M_D$	$M_{F-C}$
Beob.	59.33	59.96	2.33
Ber.	56.46	56.84	1.24
EM	+ 2.87	+ 3.12	+ 1.09
EΣ	+ 1.39	+ 1.51	+ 88 %

Also auch die optischen Daten der beiden isomeren *cis*-Ester sind fast die gleichen. Daß der Äthylester bei der Optik ein wenig kleinere Werte lieferte, ebenso wie bei der Verbrennung, spricht wohl dafür, daß er bei der Untersuchung in Greifswald schon ein wenig polymerisiert war, denn meist entspricht der kleineren Verbrennungswärme die höhere Optik, falls ganz frische Körper untersucht werden.

Zum Vergleich seien die charakteristischen optischen Daten der drei bisher untersuchten stereoisomeren, aromatischen Esterpaare nochmals zusammengestellt, die Brühlschen Zahlen in der Umrechnung von Auwers und Eisenlohr<sup>1)</sup>. Die auf das Molekulargewicht 100 umgerechneten Daten und die prozentischen Exaltationen sind fett gedruckt.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 84, 84 [1911].

## Stabile Ester.

Zimtsäure-	M <sub>C</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>F-c</sub>	M <sub>G'-c</sub>
Methylester	+3.14 (+1.94)	+3.37 (+2.08)	+1.06 (+ 96 ‰)	+1.93 (+111 ‰)
Äthylester	+3.43 (+1.94)	+3.69 (+2.10)	+1.08 (+ 92 ‰)	+1.96 (+105 ‰)
Athyl-cumarsäure-				
Methylester	+4.42 (+2.14)	+4.81 (+2.33)	+1.72 (+139 ‰)	+3.23 (+162 ‰)

## Labile Ester.

Allo-zimtsäure-	M <sub>C</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>F-c</sub>	M <sub>G'-c</sub>
Methylester	+2.32 (+1.43)	+2.46 (+1.52)	+0.74 (+ 67 ‰)	+1.33 (+ 76 ‰)
Äthylester	+2.39 (+1.36)	+2.56 (+1.45)	+0.74 (+ 63 ‰)	+1.33 (+ 72 ‰)
Äthyl-cumarinsäure-				
Methylester	+3.09 (+1.50)	+3.34 (+1.62)	+1.13 (+ 91 ‰)	— —

Die Unterschiede zwischen den *trans*- und *cis*-Verbindungen sind also bei den Oxalkylsäuren noch erheblich größer als bei der nicht substituierten Säure. Es wäre von Interesse, das noch etwas dürftige Material über die optischen Verschiedenheiten von Stereoisomeren zu vervollständigen.

Die Daten über Löslichkeiten sind von Hrn. cand. Wallasch fast selbständig bestimmt worden; auch bei den letzten thermischen Bestimmungen half er uns mit Umsicht und Geschick. Wir möchten ihm für seine sachverständige Hilfe auch an dieser Stelle danken.

Greifswald und Rostock, Dezember 1912.

#### 44. Gustav Heller: Über die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf *p*-Nitro-benzaldehyd.

[Mitteil. aus dem Laborat. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. Januar 1913.)

Die Einwirkung von Blausäure auf aromatische Aldehyde führt nicht immer zur Bildung von Oxy-nitrilen, denn schon beim Benzaldehyd vermögen Substituenten die Fähigkeit zur Addition zu erschweren oder ganz aufzuheben. Beim *o*-Nitro-benzaldehyd erfolgt der Zusammenschluß mit Cyanwasserstoff nur mit Hilfe von Bisulfit und in konzentrierter Lösung<sup>1)</sup>.

Beim *p*-Nitro-benzaldehyd gelangt man zum Ziele, wenn man ihn in Eisessig suspendiert und mit einer konzentrierten Cyankaliumlösung mehrere Stunden schüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Durch

<sup>1)</sup> G. Heller, B. 37, 948 [1904]: 39, 2336 [1906].