

# 47. W. A. Roth und G. J. Östling: Thermochemische Untersuchungen in der alicyclischen Reihe.

(Eingegangen am 23. Januar 1913.)

Seit der bekannten Arbeit von Stohmann und Kleber<sup>1)</sup> im Jahre 1892 sind kaum Bestimmungen ausgeführt worden, die einen Aufschluß über die Energieverhältnisse verschiedener Ringsysteme geben könnten, wenn wir von den leider wenig zugänglichen Arbeiten von Zuboff<sup>2)</sup> vorerst absehen. Stohmann und Kleber haben damals fast ausschließlich die freien, festen Carbonsäuren verbrannt, nur einen einzigen, ebenfalls festen Ester. Da uns eine Reihe flüssiger Ester zur Verfügung stand<sup>3)</sup>, und diese wohl bessere Vergleichskörper sind als die in Bezug auf Assoziation und Schmelzwärme wahrscheinlich verschiedenen festen Säuren, haben wir die Stohmannschen Untersuchungen wieder aufgenommen. Wir haben außer den einfachsten Estern alle anderen uns zugänglichen Substanzen mit Drei- und Vierringen in den Kreis unserer Untersuchung gezogen, auch wenn manche Daten zunächst zu Vergleichen wenig verwendbar, also mehr »Material« sind.

Die Apparatur und Arbeitsweise hat der eine von uns früher<sup>4)</sup> ausführlich beschrieben. Hinzuzufügen ist nur, daß der Wasserwert des calorimetrischen Systems im Laufe der Untersuchung nicht ganz konstant war, sondern infolge einiger Änderungen an der Bombe und auch wegen der eine Zeit lang stark wechselnden Temperatur des Arbeitsraumes zwischen 2825 und 2840 schwankte; stets wurden 2400 g Wasser verwendet.

Bei einigen flüchtigeren Substanzen, etwa solchen, deren Siedepunkt bei 760 mm unter 160° liegt, mußte eine Vorkehrung getroffen werden, um das Verdunsten vor der Zündung und somit Unvollständigkeit der Verbrennung zu verhüten. Die Vorrichtung, die schon anderwärts<sup>5)</sup> beschrieben ist, bestand meist in einem kleinen zylindrischen Gläschen zur Aufnahme der Flüssigkeit mit einem wenige Millimeter langen Baumwolldocht; das Gläschen wurde mit einer 20–30 mg wiegenden Gelatinekappe verschlossen. Die Verbrennungswärme dieser Kappe betrug höchstens 150 g-cal. bei einem Gesamtwärmeumsatz von 3000–400 g-cal. Wenn die Versuche einwandfrei verlaufen, d. h. kein Geruch und kein Rückstand von der Gelatine zu bemerken ist, was ja leicht festzustellen ist, sind die Resultate trotz der größeren Kor-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 45, 475 [1892].

<sup>2)</sup> Ж. 28, 687 [1897]; 30, 926 [1899]; 33, 708 [1901]; 35, 815 [1903].

<sup>3)</sup> Östling, Soc. 101, 457 [1912].

<sup>4)</sup> Roth, A. 385, 104 [1911]; Z. El. Ch. 17, 790 [1911].

<sup>5)</sup> Roth, A. 385, 104 [1911]; Z. El. Ch. 17, 790 [1911].



Es sei auch hier wieder bemerkt, daß alle Zahlen den Umrechnungsfaktor von Joules in Calorien enthalten, da die Eichung der Apparatur letzten Endes auf elektrische Messungen zurückgeht. Als mechanisches Wärmeäquivalent ist wieder die übliche Zahl **4.189** benutzt worden. Sie scheint um ca.  $\frac{1}{3} \text{ ‰}$  zu hoch zu sein; doch ist das bei der für uns erreichbaren Genauigkeit, die nach der Übereinstimmung der Einzelwerte ca.  $1 \text{ ‰}$  zu sein scheint, ohne Belang. Für die allermeisten calorimetrischen Bestimmungen dürfte jene Unsicherheit des mechanischen Wärmeäquivalents irrelevant sein!

Erste Spalte: g Substanz, in Luft gewogen.

Dritte Spalte: korrigierte Temperaturerhöhung.

Fünfte Spalte: Verbrennungswärme (in g-cal.) für die angewandte Sub-

stanzmenge.

Es folgen die molekularen Verbrennungswärmen, mit den genauen Molekulargewichten berechnet; fett gedruckt ist die auf konstanten Druck bezogene Zahl.

Bei konst. Vol. 479.4, bei konst. Druck **479.7** kg-Cal. pro Mol.

5270	153.4	1.5465	+0.0025	4238.4	7532	Gelatinekappe.
------	-------	--------	---------	--------	------	----------------

Bei konst. Vol. 964.8, bei konst. Druck **966.0** kg-Cal. pro Mol.



g g-cal. °C °C g-cal. g-cal. Bemerkung.  
 Tetramethylen-carbonsäure, fl.  $C_5H_8O_2 = 100.06$ . Schmp.  $-6^\circ$ .  
 Sdp.<sub>759</sub>  $195 - 195.6^\circ$ .

0.71020	35.3	1.6170	$\pm 0$	4550.0	6407	offen verbr.
0.68855	33.0	1.5670	+0.0015	4410.5	6405	» »
<u>6406 <math>\pm 1</math></u>						

Bei konst. Vol. 641.0, bei konst. Druck **641.6** kg-Cal. pro Mol.

Tetramethylen- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure-dimethylester, fl.  
 $C_2H_{12}O_4 = 172.10$ . Sdp.<sub>20</sub>  $114 - 114.5^\circ$ .

0.79745	30.9	1.6195	+0.0135	4564.9	5724	offen verbr.
0.77740	30.6	1.5760	+0.0135	4442.4	5714	» »
0.75630	26.5	1.5315	+0.0105	4320.4	5713	» »
<u>5717 <math>\pm 4</math></u>						

Bei konst. Vol. 983.9, bei konst. Druck **984.5** kg-Cal. pro Mol.

Pentamethylen- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure-dimethylester, fl.  
 $C_3H_{14}O_4 = 186.11$ . Sdp.<sub>17</sub>  $118.5 - 119^\circ$ .

0.70005	26.3	1.4905	+0.0200	4204.0	6001	offen verbr.
0.88175	27.2	1.8735	+0.0160	5291.3	6001	» »
<u>6001</u>						

Bei konst. Vol. 1116.8, bei konst. Druck **1117.7** kg-Cal. pro Mol.

$\alpha$ -Tanaceton-dicarbonsäure-dimethylester (Form. I, S. 314), fl.  
 $C_{11}H_{18}O_4 = 214.14$ . Sdp.<sub>13</sub>  $126 - 127^\circ$ .

0.76100	32.7	1.8370	+0.0055	5156.8	6776	offen verbr.
0.60460	31.1	1.4620	-0.0025	4098.3	6779	» »
<u>6778 <math>\pm 2</math></u>						

Bei konst. Vol. 1451.4, bei konst. Druck **1452.9** kg-Cal. pro Mol.

$\alpha$ -Tanaceton-ketocarbonsäure (II), fest.  $C_{10}H_{16}O_3 = 184.13$ . Schmp.  $78^\circ$ .

0.62065	31.9	1.5950	-0.0040	4474.0	7209	offen verbr.
0.62470	30.7	1.6045	-0.0090	4502.2	7207	» »
<u>7208 <math>\pm 1</math></u>						

Bei konst. Vol. 1327.2, bei konst. Druck **1328.7** kg-Cal. pro Mol.

*cis*-Norpinsäure-methylester (III), fl.  $C_{10}H_{16}O_4 = 200.13$ .  
 Sdp.<sub>11</sub>  $113^\circ$ . Sdp.<sub>760</sub>  $229^\circ$ .

0.68200	45.2	1.5625	+0.0020	4386.2	6431	offen verbr.
0.61125	35.5	1.4000	+0.0015	3934.9	6437	» »
<u>6434 <math>\pm 3</math></u>						

Bei konst. Vol. 1287.6, bei konst. Druck **1288.8** kg-Cal. pro Mol.

Pinsäure-dimethylester (IV), fl.  $C_{11}H_{18}O_4 = 214.14$ . Sdp.<sub>11</sub>  $125.4 - 126^\circ$

0.69055	35.6	1.6505	+0.0015	4643.9	6725	offen verbr.
---------	------	--------	---------	--------	------	--------------

Bei konst. Vol. 1440.1, bei konst. Druck **1441.6** kg-Cal. pro Mol.



Pinonsäure-methylester (V), fl.  $C_{11}H_{18}O_2 = 198.14$ .

Sdp.<sub>11</sub> 127.6–128°. Sdp.<sub>753</sub> 254–255°.

0.48850	44.2	1.2995	+0.0025	3640.1	7452	offen verbr.
0.71880	43.5	1.9060	+0.0060	5360.4	7457	» »
$7455 \pm 3$						

Bei konst. Vol. 1477.1, bei konst. Druck **1478.8** kg-Cal. pro Mol.

Spiro-heptan-dicarbonsäure-dimethylester (VI), fl.

$C_{11}H_{16}O_4 = 212.13$ . Sdp.<sub>18</sub> 149°.

0.72615	31.1	1.7095	+0.0025	4817.0	6634	offen verbr.
0.69485	30.9	1.6375	+0.0015	4613.1	6639	» •
$6637 \pm 3$						

Bei konst. Vol. 1407.9, bei konst. Druck **1409.1** kg-Cal. pro Mol.

Cyclo-fenchon oder  $\beta$ -Pinolen (VII), fl.  $C_{10}H_{16} = 136.13$ .

Sdp.<sub>760</sub> 143.6–143.9°.

0.44370	163.7	1.7435	+0.0005	4787.1	10789	Gelatinekappe.
---------	-------	--------	---------	--------	-------	----------------

Zwei andere Proben (Sdp.<sub>750</sub> = 142.5–143° und Sdp.<sub>753</sub> = 142°) waren früher nach dem Verfahren von Berthelot und Delépine<sup>1)</sup> verbrannt worden: die Flüssigkeit wurde in eine dünnwandige Glaskirsche eingeschlossen, unter der etwas Initialzündler (Naphthalin oder Benzoesäure) befestigt war. Daß die Methode ihre Schwächen hat, beweist die mühevollen Arbeit von Richards und Jesse<sup>2)</sup>. Wir haben die Methode später verlassen, weil wir häufig Rußabscheidung (Spritzer) an der Bombenwand bemerkten. Beim  $\beta$ -Pinolen gingen die Verbrennungen verhältnismäßig glatt; die sorgfältig gesammelte Rußmenge betrug bei allen Versuchen 0.8 mg, ca. 6.5 g-cal. entsprechend, während der gesamte Wärmeumsatz ca. 4000–5000 g-cal. war. Wir lassen die Versuche darum folgen. Der dritte Versuch bezieht sich auf die neue Fraktion.

g	g-cal.	°C	°C	g-cal.	g-cal.	Bemerkung.
0.46670	495.9	1.9555	–0.0065	5031.9	10781	m. Naphth. als Initialzündler
0.43490	182.2	1.7285	+0.0065	4703.9	10815	
0.35940	93.2	1.4030	–0.0070	3872.5	10775	» Benzoes. » »
Gesamtmittel: $10790 \pm 9$						

Bei konst. Vol. 1468.8, bei konst. Druck **1471.1** kg-Cal. pro Mol.

Cyclen oder Tricyclen (VIII), fest.  $C_{10}H_{16} = 136.13$ .

Schmp. 62.5–68°. Sdp.<sub>740</sub> 152°.

Die Substanz wurde ihres schwachen Geruchs wegen und, weil der Dampfdruck der festen Substanzen so tief unter dem Schmelzpunkt erheblich niedriger ist als der der isomeren Flüssigkeiten, offen verbrannt.

<sup>1)</sup> C. r. **130**, 1045 [1900].

<sup>2)</sup> Am. Soc. **32**, 292 [1910].



g	g-cal.	°C	°C	g-cal.	g-cal.	Bemerkung.
0.44260	30.2	1.6975	+0.0005	4768.0	10773	offen verbr.
0.42970	32.6	1.6490	+0.0035	4628.5	10771	» »
			neu rektifiziert			
0.44510	32.1	1.7096	+0.0014	4798.6	10781	» »
$\overline{10775 \pm 3}$						

Bei konst. Vol. 1466.8, bei konst. Druck **1469.1** kg-Cal. pro Mol.

Thujan (IX), fl.  $C_{10}H_{18} = 138.14$ . Sdp.<sub>756</sub> 156.2 – 156.8°.

0.44075 134.7 1.7440 –0.0165 4808.8 10911 Gelatinekappe, langsame Verbr., große Temp.-Korr.!

(Ein nicht ganz einwandfreier Versuch ergab 10901.)

Bei konst. Vol. 1506.0, bei konst. Druck **1508.6** kg-Cal. pro Mol.

Eine Verbrennung des Thujens, eine der ersten mit Gelatinekappen ausgeführt, war nicht einwandfrei.

Thujylalkohol (X), fl.  $C_{10}H_{18}O = 154.14$ . Sdp.<sub>753</sub> 209.8 – 210.1°.

0.47420	29.5	1.6200	+0.0065	4549.6	9594	offen verbr.
0.44405	24.3	1.5120	–0.0030	4249.4	9569	» »
0.45690	46.9	1.5660	–0.0035	4379.6	9585	» »
$\overline{9583 \pm 7}$						

Bei konst. Vol. 1477.1, bei konst. Druck **1479.4** kg-Cal. pro Mol.

Thujon (XI), fl.  $C_{10}H_{16}O = 152.13$ . Sdp.<sub>760</sub> 201 – 202°.

Bei der Verbrennung wurde ein anderes Thermometer als sonst benutzt (ebenfalls von C. Richter-Berlin angefertigt, von der P. T. R. geeicht und fast fehlerlos befunden). Der Wasserwert pro Grad war mit diesem Instrument wie sonst durch Verbrennung von Benzoesäure und Rohrzucker bestimmt, der Wert stimmte mit dem berechneten (auf Grund der anderen eintauchenden Quecksilber- und Glasmasse und des anderen Gradwerts) gut überein.

0.40610	34.2	1.3600	–0.0030	3816.0	9397	offen verbr.
0.42350	35.9	1.4190	+0.0015	3981.3	9401	» »
$\overline{9399 \pm 2}$						

Bei konst. Vol. 1429.9, bei konst. Druck **1431.9** kg-Cal. pro Mol.

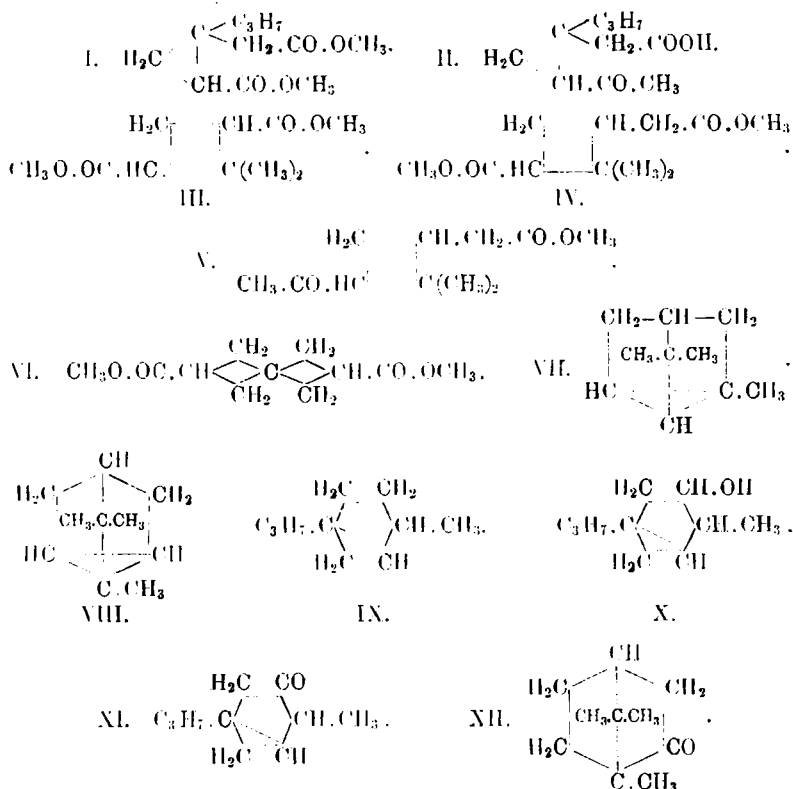
Campher (XII), fest.  $C_{10}H_{16}O = 152.13$ .

Aus dem Semicarbazon (Schmp. 239 – 240°) mit Oxalsäure regeneriert, sublimiert.

g	g-cal.	°C	°C	g-cal.	g-cal.	Bemerkung.
0.53315	37.6	1.7580	+0.0025	4940.5	9267	offen verbr. Pastille.
Normal resublimiert.						
0.42300	35.6	1.3975	+0.0025	3921.7	9271	» » »
Käufliches Präparat, zweimal umsublimiert.						
0.66945	36.5	2.2045	+0.0105	6206.0	9270	» » »
0.62430	37.3	2.0565	+0.0050	5786.1	9282	» » »
$\overline{9273 \pm 3}$						

Bei konst. Vol. 1410.7, bei konst. Druck **1412.7** kg-Cal. pro Mol.





Die Verbrennungen wurden bei 17–19° ausgeführt, wo der Dampfdruck des Camphers nach Allen (s. Landolt-Börnstein) nur 0.1–0.15 mm beträgt, also in unserer ca. 300 ccm fassenden Bombe nur etwa  $\frac{1}{3}$  mg als Dampf vorhanden war. Sollte die Hälfte der Verbrennung entgangen sein, so macht das einen Fehler von höchstens  $\frac{1}{2} \text{‰}$  aus. Dieser liegt aber vollständig innerhalb unserer Fehlergrenzen, denn die maximale Differenz zwischen zwei Verbrennungen derselben Substanz beträgt bei den vorliegenden Versuchen im Mittel 1  $\text{‰}$ , also dürfte die Unsicherheit jedes Mittelwertes gut  $\frac{1}{2} \text{‰}$  sein. Wo aus Mangel an Material nur eine Verbrennung gemacht werden konnte, ist die Unsicherheit natürlich größer, wohl ca. 1  $\text{‰}$ .

Daß bei den anderen Substanzen der Schutz vor der Zündung am Platze war, zeigen die folgenden Angaben. Eine Probe  $\beta$ -Pinolen wurde offen verbrannt und gab nur 10677 g-cal. pro g statt 10790; die mittlere Temperatur war bei dem Versuch 19°. Bei dem Tetramethylen-carbonsäure-äthylester gingen bei offener Verbrennung 9  $\text{‰}$  verloren, allerdings war die Temperatur exorbitant hoch, nämlich 26–27°. Bei der Trimethylen-carbonsäure war der Verlust sogar  $2\frac{1}{2} \text{‰}$  (Verbrennungs-Temperatur 23°).



Außer den Verbrennungswärmen wurden noch die Dissoziationskonstanten von vier Säuren (bei 25°) bestimmt, um die Gültigkeit der Stohmannschen Regel zu erproben, nach der bekanntlich die Reihenfolge der Verbrennungswärmen und der Dissoziationskonstanten dieselbe sein soll.

Die Versuchsanordnung war die übliche; das Eigenleitvermögen des Wassers ( $2.0-2.8 \cdot 10^{-6}$ ) wurde nicht in Abzug gebracht.

V	$\times 10^6$	Mol.-Leitf.	Diss.-Konst.	Formel	Mol. Verbr.-Wärme
Trimethylen-carbonsäure.				$C_3H_6O_2$	479.7
112.8	128.4	14.48	0.0000137		
225.6	89.76	20.25	0.0000136		
229.5	88.7	20.36	0.0000135		
459.0	61.66	28.31	0.0000134		
		376	0.0000136		
$\alpha$ -Tanaeton-ketocarbonsäure.				$C_{10}H_{16}O_3$	1328.7
100.1	124.2	12.43	0.0000119		Bei weiterer Verdünnung fuhr der Wert der Diss.-Konst. fort zu fallen, so daß das Mittel nicht ganz sicher ist.
200.1	85.5	17.11	0.0000114		
408.0	58.54	23.89	0.0000111		
		367	0.0000115		
Tetramethylen-carbonsäure.				$C_4H_8O_2$	641.6
138.9	128.4	17.83	0.0000173		
277.8	90.25	25.07	0.0000174		
555.6	62.3	34.62	0.0000171		
		373	0.0000173		
Pinonsäure.				$C_{10}H_{16}O_3$	wahrscheinlich 1308
200	117.4	23.48	0.0000210		
400	80.73	32.29	0.0000212		
800	56.37	45.10	0.0000215		
		367	0.0000215		

Ein direkter Vergleich unserer Zahlen mit denen früherer Autoren ist nur in sehr beschränktem Umfang möglich, am ehesten noch bei den Dissoziations-Konstanten, für die ja weit mehr Material vorliegt als für die umständlicher zu bestimmenden Verbrennungswärmen.

Für die Trimethylen-carbonsäure fand (s. Landolt-Börnstein-Roth) Dalle 1.44, Bone und Sprankling  $1.71 \cdot 10^{-5}$ , für die Tetramethylen-carbonsäure Walker  $1.82 \cdot 10^{-5}$ , während unsere Werte (ebenfalls bei 25°)  $1.36$  bzw.  $1.73 \times 10^{-5}$  sind. Der Anschluß an Dalle und Walker ist also befriedigend, während der Wert von Sprankling erheblich abweicht und, da zwei Zeugen gegen ihn sprechen, unberücksichtigt bleiben kann.

Von der reinen Pinonsäure stand uns nicht soviel zur Verfügung, daß wir sie hätten verbrennen können. Doch ist die Differenz zwischen



den Verbrennungswärmen einer festen einbasischen Säure und ihres flüssigen Methylesters so konstant, 171 kg-Cal., daß die Verbrennungswärme der Pinonsäure mit einer Unsicherheit von 2—3 Einheiten der letzten Stelle berechnet werden kann, und zwar zu 1308. Die Regel von Stohmann versagt hier also; die Säure mit der fast doppelt so großen Dissoziationskonstante hat eine um ca. 20 kg-Cal. kleinere Verbrennungswärme. Hierauf wird später zurückzukommen sein.

Ein direkter Anschluß an frühere Messungen der Verbrennungswärmen ist bei den vorstehend aufgeführten Körpern nur für den Campher möglich, für den Stohmann und Kleber 1415.6, Berthelot mit verschiedenen Schülern 1415.0—1418.4, Luginin für verschiedene Präparate etwas schwankende Zahlen (1405.4—1417.3) fanden, während unser Wert, 1412.7, mit dem von Fries identisch ist und 2 ‰ niedriger als der von Stohmann. Diese Differenz ist nicht sehr groß; etwas kleinere Werte als die französischen Forscher hat der eine von uns öfters erhalten und glaubt das auf die verschiedene Art der Eichung schieben zu müssen. Unser Kapazitätsfaktor geht auf die außerordentlich exakten Werte von E. Fischer und Wrede zurück.

Ein indirekter Vergleich mit den zu Beginn der Arbeit angeführten Daten von Stohmann ist öfters möglich. In drei Fällen haben wir die flüssigen Dimethylester verbrannt, Stohmann und Kleber die zugehörigen festen Säuren. Wie schon erwähnt, ist die Differenz zwischen flüssigem Monomethylester und fester Säure fast konstant zu 170—173 kg-Cal, gefunden worden. Wir finden für die Dimethylester fast genau das Doppelte, nämlich, wenn man die Daten von Stohmann und Kleber auf die genauen Molekulargewichte umrechnet, bei der Trimethylen- $\alpha, \alpha$ -dicarbonsäure 344.3, für die Tetramethylen- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure 341.8 und bei der Pentamethylen- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure 341.3. Bei der mittelsten Säure liegt von Stohmann nur eine einzige Verbrennung vor, bei der dritten fällt einer der drei Werte ziemlich heraus und erniedrigt die Differenz vielleicht etwas. Es läßt sich also von der etwas großen ersten Differenz nicht mit Sicherheit behaupten, daß sie, etwa infolge stärkerer Polymerisation der Säure, herausfiele. Man muß sich ohne weitere Folgerungen mit dem guten Anschluß an die anerkannt exakten Zahlen von Stohmann und Kleber begnügen.

Nicht so gut ist der indirekte Anschluß an die älteren Zahlen bei den von uns untersuchten freien flüssigen Säuren. Nach Stohmann wird durch den Eintritt von 2 Carboxylgruppen an Stelle von 2 Wasserstoffatomen der Wärmewert um 1.1 kg-Cal. erniedrigt.



Unsere beiden flüssigen Monocarbonsäuren haben aber eine etwas kleinere Verbrennungswärme als Stohmanns feste Dicarbonsäuren (479.7 gegen 483.4 und 484.4 bei den Trimethylensäuren und 641.6 gegen 642.7 bei den Tetramethylensäuren). Diese Differenzen müssen zum Vergleich noch um die Erstarrungswärmen vergrößert werden, die zwar nicht bekannt sind, aber ohne großen Fehler auf 2–3 kg-Cal. geschätzt werden können. Wir erhalten also im ersten Fall für die Monocarbonsäure einen um etwa 7, im zweiten Fall einen um etwa 3.5 kg-Cal. kleineren Wärmewert, als sich nach Stohmann für die flüssigen Dicarbonsäuren berechnet. Über den Assoziationsgrad der Säuren ist nichts bekannt, doch würde selbst eine sehr verschieden starke Assoziation die Diskrepanz kaum erklären können. Wir begnügen uns daher damit, sie zu registrieren. Hinzuzufügen ist noch, daß Zubow für die feste Tetramethylen- $\alpha, \gamma$ -dicarbonsäure einen etwas kleineren Wert fand als wir für die flüssige Monocarbonsäure, nämlich 640.0 kg-Cal.

#### Die Stohmannsche Regel.

Daß die Regel für die beiden Ketosäuren augenscheinlich nicht gilt, ist schon oben erwähnt. Andere Isomere scheinen nicht untersucht zu sein. Dagegen liegt für die beiden einfacheren Säuren Vergleichsmaterial vor. Isomer mit der Trimethylen-carbonsäure sind die Croton-, die Isocrotonsäure und die Vinyl-essigsäure, deren Dissoziationskonstanten ebenfalls bestimmt worden sind (Literatur s. Landolt-Börnstein-Roth).

	Diss.-Konst.	Verbr.-W. (fest)	Bemerkungen
Trimethylen-carbonsäure	1.36.10 <sup>-5</sup>	ca. 477 kg-Cal.	(flüssig 479.7)
Crotonsäure . . . . .	2.1	» 479	» (2 Werte 478.2 u. 479.3)
Isocrotonsäure . . . . .	3.6	» 486	» (geschätzt nach den
Vinyl-essigsäure . . . . .	3.83	» 489	» Werten für die höheren Homologen)

Hier gilt die Regel also, denn die Schätzungen der Verbrennungswärmen dürften ziemlich sicher sein.

Die ringförmig gebaute Säure ist die stabilste und schwächste, die kettenförmig gebauten sind gradatim labiler und stärker, das Extrem stellt die Säure mit unverzweigter Kette ohne Konjugation dar.

Für die um eine Stufe höheren Homologen liegen mehr elektrische Daten vor, doch läßt sich ein vollständiger und sicherer Vergleich aus Mangel an thermischen Daten nicht durchführen.



	Diss.-Konst.	Verbr.-W. (fest).	Bemerkungen
Tiglinsäure . . . . .	0.96.10 <sup>-5</sup>	627.0	
$\alpha,\beta$ -Pentensäure . . . . .	1.48 »	ca. 630	(geschätzt)
Tetramethylen-carbonsäure . . . . .	1.73 »	» 639	(flüssig 641.6)
Allyl-essigsäure . . . . .	2.09 »	» 640	( » 642.3)
$\beta,\gamma$ -Pentensäure . . . . .	3.35 »	» ?	
Angelicasäure . . . . .	5.01 »	635.4	

Soweit die Verbrennungs-Wärmen bekannt sind oder sich schätzen lassen, gilt die Stohmannsche Regel. Der Wert für die  $\alpha,\beta$ -Pentensäure wurde dadurch erhalten, daß von dem für die unkonjugierte Allyl-essigsäure der präsumtive Betrag für die Konjugation abgezogen wurde. Daß der Wert, auch wenn die Schätzung nicht ganz korrekt ist, zwischen denen für die Tiglin- und die Tetramethylen-carbonsäure liegt, dürfte sicher sein. Hingegen kann man nicht vorhersagen, wie weit die Werte für die Allyl-essigsäure und die  $\beta,\gamma$ -Pentensäure auseinanderliegen; es läßt sich nicht einmal etwas über ihre Reihenfolge aussagen. Der Unterschied ist jedenfalls klein. Hier kann die Regel von Stohmann also vielleicht versagen.

#### Energieinhalt und Ringform.

Ehe man Schlüsse über die Änderung des Energieinhaltes durch Änderung der Ringform zieht, muß festgestellt werden, wie groß das Inkrement der Verbrennungswärme für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe ist; es ist dies keine Konstante, doch pflegt der Wert in jeder Körpergruppe nicht erheblich zu schwanken. Stohmann pflegte mit dem Wert 156.6 kg-Cal. zu rechnen, der uns aber etwas zu hoch erscheint.

Die molekularen Verbrennungswärmen von Pinsäure-methylester und *cis*-Norpinsäure-methylester geben uns das Inkrement für  $\text{CH}_2$  zu 152.7, die von *cis*-Norpinsäure- und  $\alpha,\beta$ -Tetramethylen-dicarbonsäure-methylester zu 152.2. Zu letzterem Wert ist zu bemerken, daß das Vorhandensein einer *gem.*-Dimethylgruppe den Energieinhalt mitunter erhöht, wir aber trotzdem einen erheblich kleineren Wert für  $\text{CH}_2$  erhalten als Stohmann.

Die Kombination von  $\alpha$ -Tanacetone- und Trimethylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-methylester ergibt allerdings einen höheren Wert, nämlich 156.3, aber hier handelt es sich um den Ersatz von  $\text{H}_2$  durch  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ < \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ , und wir ziehen die Werte vor, die für den direkten Ersatz von H durch  $\text{CH}_2$  gewonnen sind, rechnen also weiterhin mit 152.4, dem Mittel jener beiden Zahlen.

Die Differenz der Verbrennungswärmen des Tri- und des Tetramethylen-dicarbonsäure-dimethylesters beträgt nach unseren Messungen

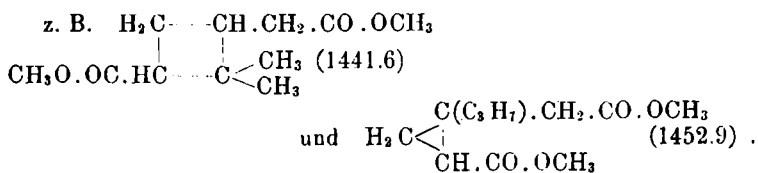


156.8 kg-Cal.; zieht man hiervon das Inkrement für  $\text{CH}_2$  ab, so bleiben 4.4 kg-Cal. Um diesen Betrag ist also der Energieinhalt eines einfachen Vierrings — *ceteris paribus* — größer als der eines Dreirings. Aus den Daten für die flüssigen Monocarbonsäuren folgt die Differenz 9.5 kg-Cal.; doch halten wie die Daten für unsere Säuren für unsicherer als die für die Ester. Vielleicht ist der Wert für die Tetramethylen-carbonsäure ein wenig zu hoch, nach folgender Überlegung: tritt eine Äthylgruppe an Stelle des Wasserstoffs in eine flüssige Säure ein und bildet einen flüssigen Ester, so steigt der Wärmewert um 327—328 kg-Cal. Nach unseren Daten für die Tetramethylen-carbonsäure und ihren Äthylester ist die Differenz aber nur 324.4.

Jedenfalls legen wir dem aus den Zahlen für die Ester abgeleiteten Wert größere Bedeutung bei. Stohmann und Kleber hatten aus ihren Daten für Säuren  $158.9 - 156.6 = 2.3$  abgeleitet. Mit unserem Wert für  $\text{CH}_2$  würde eine etwas größere Zahl resultieren. Ganz gleich, wie man rechnet, es folgt, daß in den einfachen Tri- und Tetramethylen-Verbindungen der Vierring energiereicher ist als der Dreiring. Nach der Baeyerschen Spannungstheorie wäre das Umgekehrte zu erwarten, auch nach der Reaktionsträgheit der Tetramethylen-Verbindungen, aber unser Befund steht mit Stohmanns Ergebnissen im Einklang.

Vergleicht man statt der einfachen Säuren und Ester komplizierter gebaute Körper, so können sich die Verhältnisse umkehren, wie folgende Zahlen ergeben.

Die Differenz zwischen den isomeren flüssigen Dimethylestern der  $\alpha$ -Tanaceton-dicarbonsäure und der Pinsäure ist 11.3 kg-Cal. und geht nach der Richtung, daß der Körper mit dem Dreiring der labilere ist! Der  $\alpha$ -Tanaceton-keto-carbonsäure-methylester hätte eine Verbrennungswärme von  $1328.7 + \text{ca. } 171 = \text{ca. } 1500$  kg-Cal., der isomere Pinonsäure-methylester nur 1479. Hier wäre also wieder der Körper mit dem Dreiring erheblich labiler! Voraussichtlich ist die Ursache die symmetrische Verteilung der Substituenten bei den Oxydationsprodukten des Pinens (Vierring) und die sehr unsymmetrische bei den Thujenderivaten (Dreiring), die aus den beiden folgenden Konstitutionsformeln deutlich hervorgeht:



Man sieht hieraus, wie vorsichtig man mit Vergleichen sein muß.



Vollkommen im Einklang mit der Spannungstheorie und mit Stohmanns Resultaten ist unser Befund für die Verbindung mit Fünfring. Sie ist energieärmer als diejenigen mit Drei- oder Vierring. Die Differenzen sind erheblich: Mit unserem Wert für  $\text{CH}_2$  berechnen sich für einen flüssigen Dimethylester von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  je nach der Ringform folgende Verbrennungswärmen:

Dreiring	1132.5 kg-Cal.	Differenz gegen den Fünfring	+ 14.8
Vierring	1136.9 »	» » » »	+ 19.2
Fünfring	1117.7 »		

Mit den Stohmann-Kleberschen Zahlen für die festen Dicarbonsäuren, aber unserem Wert für  $\text{CH}_2$ , ergeben sich folgende Differenzen, die mit den unserigen gut übereinstimmen.

Feste Säure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ m.	Dreiring	788.7	Diff. geg. Fünfring	+ 12.4; wir	+ 14.8
» » » »	Vier »	795.1	» » » »	+ 18.7; »	+ 19.2
» » » »	Fünf »	776.4			

Schwieriger sind die Vergleiche mit dem Energieinhalt einer Doppelbindung (Dimethylengruppe) und auch mit dem Sechsering; ersterer, weil bei den ungesättigten Körpern mit Doppelbindung die *cis*- und *trans*-Stellung, die Konjugation oder Nichtkonjugation der C:C-Doppelbindung mit der C:O-Doppelbindung, die bei den Ringkörpern kaum etwas ausmachen, stark ins Gewicht fallen. In der Zusammenstellung der Verbrennungswärmen und Dissoziations-Konstanten auf S. 318 steht aus diesem Grunde die Tetramethylen-carbonsäure trotz ihres energiereichen Vierrings mitten zwischen ungesättigten Säuren mit Doppelbindung, zwei sind energieärmer, drei energiereicher! Auf den komplizierenden Einfluß der *cis*- und *trans*-Stellung haben Stohmann und Kleber schon hingewiesen, derjenige der Konjugation war 1892 noch unbekannt. Geht man von Fumar- und Maleinsäure-dimethylester aus und von den von Stohmann verbrannten Hydromuconsäuren und rechnet die Daten mit den öfter erwähnten Konstanten auf flüssige Dimethylester von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  um, so gelangt man zu den Zahlen 1124—1127, die natürlich erheblich unsicherer sind als die obigen. Jedenfalls wäre danach eine Doppelbindung erheblich labiler als ein Fünfring, wie wohl auch allgemein angenommen wird.

Daß ein Dreiring einen höheren Energieinhalt bedingt als eine Doppelbindung, hat schon Berthelot an ganz einfachen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. Er gibt mit Matignon<sup>1)</sup> für das Propylen und das isomere Cyclopropan folgende Verbrennungswärmen an: Cyclo-

<sup>1)</sup> A. ch. [6] 30, 547 [1893].



propan 507.0, Propylen 499.3 kg-Cal.; beide Werte beziehen sich auf den gasförmigen Zustand und auf konstanten Druck. Die Differenz ist 7.7.

Zu einer ähnlichen Differenz kommt Berthelot später<sup>1)</sup> bei der Brom-Anlagerung an beide Kohlenwasserstoffe, die er thermisch verfolgt hat. Er findet für die Reaktion bei dem cyclischen Körper 38.5, bei dem kettenförmigen 29.1 kg-Cal. pro Mol. Die beiden entstehenden Bromide  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$  und  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_3$  haben fast die gleiche Bildungswärme, so daß für die Energiedifferenz von Dreiring und Doppelbindung 9.4 kg-Cal. resultieren. Wir folgern aus unseren komplizierteren Verbindungen ca. 5.5—8.5; aus Stohmanns und Klebers Arbeit folgt, wenn man ihre Rechnung mit der Fumarsäurereihe benutzt, 6.9. Die Zahlen sind also alle von derselben Größenordnung und vor allem vom selben Vorzeichen.

Nach der quantitativen Seite ebenfalls etwas unsicher ist der Vergleich unserer Polymethylen-Verbindungen mit solchen, die einen gesättigten Sechsring enthalten. Denn einen solchen Ester von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  kann es nicht geben. Ein solcher hätte, wenn man von den Stohmannschen Daten für die Hexahydro-terephthalsäuren ausgeht, etwa die Verbrennungswärme 1120, wäre also ein wenig labiler als der Fünfring-Ester; auch das ist nicht neu. Von einer Angabe einer genauen Differenz möchten wir auch im vorliegenden Fall absehen, wie bei der Doppelbindung. Daß eine Verbindung mit langer Kohlenstoffkette labiler ist als die isomere mit Sechsring, ist öfter ausgesprochen, von Stohmann und auch von dem einen von uns<sup>2)</sup>.

Die Reihenfolge des Energieinhaltes ist also: Fünfring, (kleine Differenz gegen) Sechsring, (etwas größere gegen) Doppelbindung, (große Differenz gegen) Dreiring, (noch etwas größere gegen) Vierring.

Von Interesse ist die Verbrennungswärme des spirocyclischen Esters, da bisher noch keine solche Verbindung untersucht worden ist.

Über die Stabilität des Doppel-Vierringes gibt uns am einfachsten folgende Überlegung Auskunft: Tritt in das Molekül des Spiro-heptandicarbonsäure-dimethylesters  $\text{H}_2$  ein, so entsteht unter Aufspaltung eines Vierringes eine Verbindung, die dem von uns untersuchten Pinsäure-dimethylester isomer ist und vermutlich ungefähr die gleiche Verbrennungswärme 1441.6 hat, wahrscheinlich der Unsymmetrie

<sup>1)</sup> C. r. 129, 483 [1899].

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 17, 791 [1911].



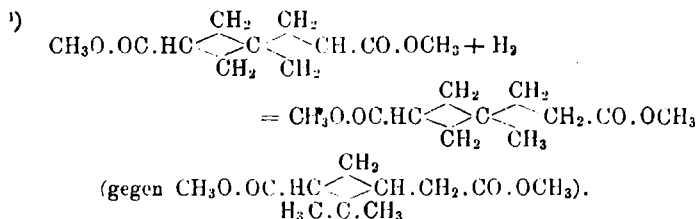
halber eine etwas höhere<sup>1)</sup>. Die Wärmetönung der Reaktion läßt sich nach bekannten thermochemischen Regeln aus den Verbrennungswärmen der beiden Körper (Differenz > 32.5) und des H<sub>2</sub> (68.5) berechnen, sie beträgt, wenn wir beiden Estern die gleiche Verbrennungswärme zuschreiben, 36 kg-Cal., ist aber wahrscheinlich geringer.

Aus Stohmanns und Klebers Daten für die festen Säuren und den festen Ester folgt, daß sonst der Aufspaltung eines Vierrings durch Eintritt von H<sub>2</sub> eine größere Wärmetönung entspricht, nämlich im Mittel 38.4, nach einer vollständigeren Neuberechnung der alten Zahlen. Aus den beiden Zahlen (> 36 und 38.4 kg-Cal.) folgt, daß der Doppelvierring ein wenig stabiler ist als zwei einzelne, denn bei der Aufspaltung eines der beiden verbundenen Vierringe wird weniger Energie frei als bei der Aufspaltung eines isolierten Ringes.

Komplizierten Verhältnissen begegnen wir bei den von uns weiterhin untersuchten Verbindungen mit Innenringen (Kohlenwasserstoffen, einem Alkohol und Ketonen).

Beginnen wir mit den Kohlenwasserstoffen, wobei wir unsere Zahlen mit denen vergleichen, die der eine von uns früher mit Auwers und Eisenlohr publiziert hat. Sie sind, soweit sie einer späteren Kritik standgehalten haben, in den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth zusammengestellt.

Der innere Dreiring im Thujan scheint den Energieinhalt gegenüber einer endocyclischen Doppelbindung ein wenig zu erhöhen (vergl. 1-Äthyl-5-dimethyl-cyclohexen-1). Hier lägen die Verhältnisse also qualitativ ebenso wie bei den einfachen Körpern mit Trimethylenring oder einer Doppelbindung in der Kette. Doch konnte beim Thujan nur eine einzige sichere Verbrennung gemacht werden.



Daß zwei verschiedene Seitenketten am selben C-Atom den Energieinhalt erheblich vermehren können, sieht man bei dem Vergleich von Pidsäure- und  $\alpha$ -Tanaceton-dicarbonsäure-Dimethylester, S. 311. Doch möchten wir von einer zahlenmäßigen Schätzung absehen. Jedenfalls ist die Wärmetönung kleiner als 36. Auf den Einfluß verschiedener Substitutionen im selben Ringsystem hoffen wir später zurückkommen zu können.



Das Cyclo-fenchon, dessen Konstitution kürzlich von Aschan festgestellt worden ist<sup>1)</sup>, ist am besten mit dem ebenfalls flüssigen *d*- $\alpha$ -Pinen zu vergleichen, für das nach derselben Verbrennungsmethode 1480.7 kg-Cal. gefunden wurden, während das Cyclofenchon 1471.1 ergab. Addieren wir zu letzterer Zahl die Differenz zwischen den Werten für einen Vierring (Pinen) und einem Fünfring (Cyclofenchon) nach unseren Daten + 19.2, und subtrahieren die Differenz zwischen einem Dreiring (Cyclofenchon) und einer Doppelbindung (Pinen), ca. 7.5 als Mittel der vorstehend berechneten Werte, so erhalten wir als Verbrennungswärme des Pinens 1482.8, also eine Zahl, die nur um 1½‰ von der gefundenen abweicht. Wir geben selbstverständlich zu, daß die Rechnung trotz des guten Endresultats etwas kühn und nicht ganz einwandfrei ist. Denn bei mehreren Innenringen in einem Sechsring können ganz andere Spannungsverhältnisse auftreten als bei isolierten!

Da die beiden festen Kohlenwasserstoffe Camphen und Tricyclen nach unseren Messungen die gleiche Verbrennungswärme besitzen, 1469.4 und 1469.1 kg-Cal., scheint eine semicyclische Doppelbindung, wie man sie im Camphen annimmt, und ein innerer Dreiring ein fast gleiches Energieinkrement herbeizuführen. Daß beide einen stärkeren Energieinhalt bedingen als eine endocyclische Doppelbindung, ist sicher, wenn auch die mit aller Vorsicht von dem einen von uns früher ausgesprochene Vermutung<sup>2)</sup>, daß der Umwandlung einer semicyclischen Doppelbindung in eine endocyclische ein annähernd konstanter Betrag entspricht, nach neueren Messungen nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Darauf wird in anderem Zusammenhang zurückzukommen sein.

Also auch bei den beiden festen Terpenen ist unser Befund durchaus plausibel.

Daß der Thujylalkohol (innerer Dreiring) eine höhere Verbrennungswärme besitzt als das Borneol (innerer Fünfring), geht aus dem reichen Zahlenmaterial deutlich hervor, wenn die Werte der verschiedenen Autoren auch stark schwanken, nämlich zwischen 1465.5 und 1477.5 kg-Cal.; Stohmann und Kleber geben 1467.3 an, während wir für den Thujylalkohol 1479.4 fanden. Diese Differenz, 12.1, weicht von der früher aus Fünfring- und Dreiring-Ester gefundenen, 14.8, nur wenig ab.

Auch diesen anscheinend überzeugenden Befund geben wir mit einiger Reserve.

<sup>1)</sup> A. 387, 1 [1912].

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 17, 792 [1911].



Ein reiches Zahlenmaterial liegt für Ketone von der Formel  $C_{10}H_{16}O$  vor. Wir stellen es im Folgenden nochmals mit den Konstitutionsformeln zusammen, in der Reihenfolge der von dem einen von uns gefundenen Verbrennungswärmen (kg-Cal. pro Mol. bei konst. Druck).

$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\  \quad \quad \quad \text{C} \\  \quad \quad \quad // \\  \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{CH} \\  \quad \quad \quad   \quad \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{C:O} \\  \quad \quad \quad   \\  \text{CH} \cdot \text{CH}_3  \end{array}  $ <p>Carvenon 1409.4 Roth 1418.2 Stohmann</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\    \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\    \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{C:O} \\    \\  \text{C} \cdot \text{CH}_3  \end{array}  $ <p>Campher fest 1412.7 Roth, Östling 1415.6 Stohmann</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{C} \\  \quad \quad \quad // \\  \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{C:O} \\  \quad \quad \quad   \quad \quad   \\  \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_2 \\  \quad \quad \quad   \\  \text{CH} \cdot \text{CH}_3  \end{array}  $ <p>Pulegon 1413.6 Roth</p>
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{CH} \\  \quad \quad \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{C:O} \\    \\  \text{CH} \cdot \text{CH}_3  \end{array}  $ <p>Dihydrocarvon 1416.2 Roth 1424.9 Stohmann</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{CH} \\  \quad \quad \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{C:O} \\    \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH} \cdot \text{CH}_3  \end{array}  $ <p>Isopulegon 1417.9 Roth</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \quad \text{C:O} \cdot \text{CH}_2 \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\  \quad \quad \quad   \quad \quad   \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \text{HC} \quad \text{CH}  \end{array}  $ <p>Dihydroeucarvon 1429.0 Stohmann</p>
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{HC} \\  \quad \quad \quad   \quad \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \\    \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{C:O} \\    \\  \text{CH} \cdot \text{CH}_3  \end{array}  $ <p>Caron 1431.0 Stohmann</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{C} \\  \quad \quad \quad   \quad \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{HC} \quad \text{C:O} \\    \\  \text{CH} \cdot \text{CH}_3  \end{array}  $ <p>Thujon 1431.9 Roth, Östling</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \cdot \text{C} \quad \text{C}(\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\  \quad \quad \quad   \quad \quad   \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{CH} \quad \text{HC} \quad \text{CH}  \end{array}  $ <p>Eucarvon, <math>C_{10}H_{14}O</math> 1373.1</p>

Die gut 6%<sub>00</sub> betragenden Differenzen zwischen unseren und Stohmanns Verbrennungswärmen der beiden flüssigen Ketone vermögen wir uns nicht zu erklären. Sie müssen wohl durch Verschiedenheit der Präparate verursacht ein, da unser Anschluß an Stohmann sonst recht gut ist. Unsere Präparate stammten von Schimmel & Co., nur das Isopulegon war von Hrn. Dr. Murawski aus dem Pulegon dargestellt<sup>1)</sup>, der die Substanzen auch optisch untersucht und ihr normales Verhalten konstatiert hat. Die Körper wurden während der Verbrennung mehrmals rektifiziert, die Einzelwerte stimmten stets gut. Wir rechnen darum mit unseren Zahlen. Der Vollständigkeit halber teilen wir einen Wert für das Eucarvon ( $C_{10}H_{14}O$ ) mit, das über das

<sup>1)</sup> Diss., Greifswald 1911. Vergl. auch Z. El. Ch. 17, l. e., wo einige der Ketone schon behandelt sind.



Semicarbazon gereinigt war (Sdp.<sub>10</sub> 88°). Da das Eucarvon eine fortlaufende Konjugation besitzt, muß seine Verbrennungswärme relativ klein und die Differenz gegen das unkonjugierte Dihydroeucarvon verhältnismäßig groß sein. Das ist in der Tat der Fall; denn die Differenz ist 55 kg-Cal.! Hier ist der indirekte Anschluß an Stohmann also wieder sehr gut.

Am Ende der langen Reihe stehen die beiden Ketone mit einem Dreiring, Caron und Thujon, die fast die gleiche Verbrennungswärme haben. Also bewirkt ein endocyclischer und ein exocyclischer Dreiring gegenüber den Körpern mit einer Doppelbindung die gleiche Energieerhöhung. Ein zahlenmäßiger Vergleich stößt wieder auf die Schwierigkeit, daß die Lage der Doppelbindung (endocyclisch, exocyclisch, semicyclisch, in Konjugation mit C:O oder nicht) außerordentlich viel ausmacht.

Carvenon mit seiner endocyclischen, konjugierten Doppelbindung hat bei weitem den kleinsten Energieinhalt, dann folgt von den flüssigen Verbindungen das Pulegon, dessen C:C-Bindung zwar ebenfalls noch in Konjugation mit C:O steht, aber semicyclisch ist, was, wie öfter hervorgehoben ist, Energiezuwachs bedingt<sup>1)</sup>. Dihydrocarvon und Isopulegon, deren Konstitution sehr ähnlich ist (exocyclische C:C-Bindung, nicht in Konjugation mit C:O), haben ungefähr die gleiche Verbrennungswärme, ca. 3 kg-Cal. mehr als Carvenon und 3.5 mehr als Pulegon.

Dann folgt das Dihydro-eucarvon mit Kohlenstoffsiebenring. Es scheint, als ob das Vorhandensein eines solchen einen beträchtlichen Energiezuwachs bedingt. Doch liegt relativ wenig sicheres Vergleichsmaterial vor. Zubow hat öfter isomere Körper mit Fünf-, Sechs- und Siebenringen verbrannt, aber seine Zahlen geben schwankende Differenzen, wie folgende Zusammenstellung zeigt. (Literatur s. Landolt-Börnstein-Roth, Tab. 198.)

#### Kohlenwasserstoffe.

Fünfring . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	948.6	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1102.8	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	—	—
Sechsring . . .	»	946.3	»	1104.1	»	1050.4	1056.0
Siebenring . .	»	—	»	1099.6	»	1061.5	

#### Alkohole.

Fünfring .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	896.0	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	1040.2	1045.4	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	—	—
Sechsring .	»	898.2	»	1048.2		»	1194.3—1207.2	
Siebenring .	»	—	»	1060.0		»	1202.6	

#### Ketone.

Sechsring . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	1004.3
Siebenring . . . .	»	1006.0

<sup>1)</sup> z. B. Roth, Z. El. Ch. 17, 792 [1911].



Also zweimal ist ein deutlicher Energieunterschied zwischen Sieben- und Sechsring zu bemerken, sonst kleine Differenzen, deren Vorzeichen sogar schwankt. Es läßt sich aus Zubows Daten also nichts Sicheres entnehmen. Hingegen geht auch aus ihnen hervor, daß ein Sechsring einen etwas größeren Energieinhalt bedingt als ein Fünfring.

Die Schmelzwärme des Camphers ist nicht bestimmt. Wenn ein Analogieschluß von ähnlichen aromatischen Körpern aus erlaubt ist — und die Schmelzwärmen sind überhaupt nur geringen Schwankungen unterworfen —, so können wir sie zu 4—4.5 kg-Cal. schätzen, so daß die Verbrennungswärme des flüssigen Camphers 1417 sein würde. Campher hat keine Kohlenstoffdoppelbindung, sondern einen beständigen Fünfring. Die trotzdem hohe Verbrennungswärme muß also wohl mit der bicyclischen Anordnung der Atome im Molekül zusammenhängen. Damit steht in Einklang, daß die ebenfalls bicyclischen Caron und Thujon eine so hohe Verbrennungswärme besitzen, daß sie durch das Vorhandensein eines Dreirings allein nicht zu erklären ist. Denn die thermische Differenz zwischen Dreiring und Doppelbindung liegt nach unserer vorstehenden Zusammenstellung zwischen 5.5 und 9.5. Bei Caron und Thujon ist sie aber 14.5—22, je nachdem ob man sie mit konjugierten oder nichtkonjugierten Verbindungen vergleicht, also ganz erheblich größer als die normale Differenz.

Weitere Untersuchungen an bi- und tricyclischen Körpern sind nötig, um unsere Vermutung sicherzustellen.

#### Zusammenfassung.

Es wurden die Verbrennungswärmen von ein- und mehrcyclischen Verbindungen mit Drei- bis Siebenringen bestimmt, ferner von vier Säuren mit Drei- und Vierring die Dissoziations-Konstanten bei 25°. Meist wurde ein sehr guter Anschluß an zuverlässige ältere Bestimmungen erreicht.

Die Stohmannsche Regel über den Zusammenhang von Verbrennungswärme und Dissoziations-Konstante gilt bei zwei Ketosäuren nicht, bei den einfachen Polymethylensäuren, wo reiches Vergleichsmaterial vorliegt, vorzüglich.

Zwischen Ringform und Energieinhalt wird bei einfachen Verbindungen der von Stohmann-Kleber und Berthelot gefundene Zusammenhang bestätigt; die Reihenfolge des Energieinhaltes ist: Fünfring, Sechsring, Doppelbindung, Dreiring, Vierring. Ein Siebenring scheint einen etwas größeren Energieinhalt zu bedingen als ein Sechsring. Auf den Einfluß von Konjugation oder Nichtkonjugation, semicyclische



oder endocyclische Lage der Doppelbindungen wird erneut hingewiesen und neues Material beigebracht. Diese sekundären Einflüsse erschweren den Vergleich. Starke Unsymmetrie scheint den Energieinhalt ebenfalls zu erhöhen, so daß man bei Vergleichen vorsichtig sein muß.

Soweit man nach der einen untersuchten Verbindung urteilen kann, ist die spirocyclische Anordnung der Kohlenstoffatome relativ stabil. Eine bi- und tricyclische scheint den Energieinhalt zu erhöhen. Sonst scheint für Drei- und Vierringe, die an oder in einem Sechsring gelagert sind, das Gleiche über den Energieinhalt zu gelten wie für isolierte Ringe. Doch müssen wir uns hier noch einige Reserve auferlegen, da das Material nicht sehr reich ist und manche nur indirekt bestimmte Daten bei der Schlußfolgerung gebraucht wurden.

Greifswald und Helsingfors, Januar 1913.

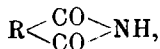
#### 48. H. Ley und W. Fischer: Lichtabsorption und Fluoreszenz aliphatischer Säureimide.

(Fluoreszenz-Erscheinungen bei nicht-aromatischen Verbindungen. I.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 20. Januar 1913.)

Zu einer systematischen Untersuchung der Lichtabsorption der Imide zweibasischer Säuren bestimmte uns vor allem die Tatsache, daß gerade bei diesen Verbindungen mehr aliphatischen



Charakters durch geeignete Substitutionen innerhalb der Gruppe R sehr beträchtliche Veränderungen in der Farbe hervorgerufen werden: Während die Imide der gesättigten zweibasischen Säuren vom Typus des Succinimids, wie eine schon vor längerer Zeit gemachte Untersuchung zeigte, erst im äußeren Ultraviolett absorbieren, sind die Aminoderivate der Imide ungesättigter Säuren vom Typus des Maleinimids lebhaft gelb<sup>1)</sup>. Letzteren kommt noch ein besonderes Interesse dadurch zu, daß sie, wie wir jetzt fanden, zu der nicht großen Zahl von fluoreszierenden Verbindungen gehören, die keinen Benzolkern im Molekül enthalten.

<sup>1)</sup> Ciamician, B. 22, 2492 [1889]; Wislicenus, B. 31, 194 [1898].