

Nadeln krystallisiert. Schmp. 121° (Naphthocarbazol 134.5—135°). Das in schönen roten Nadeln krystallisierende Pikrat schmilzt bei 171° (Naphthocarbazol-Pikrat bei 174—175°, Mischung beider bei 169°). Die Unterschiede in der Zusammensetzung sind nur gering.

0.1501 g Sbst.: 0.4871 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 88.31, H 5.63.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N. > > 88.48, > 5.07.

Gef. > 88.53, > 5.50.

Daß jedoch eine Verbindung dieser Konstitution vorliegt, geht mit Sicherheit aus ihrer Unempfindlichkeit gegen Ätzkali bei 230° hervor, womit Naphthocarbazol in normaler Weise ein Kaliumsalz liefert, sowie aus ihrer Bildung aus diesem Kaliumsalz mit Jod-methyl bei gelindem Erwärmen.

---

**77. K. v. Auwers und E. Schmellenkamp:  
Über Beziehungen zwischen Konfiguration und physikalischen  
Eigenschaften der Ester halogenierter Zimtsäuren.**

(Eingegangen am 31. Dezember 1920.)

Aus den optischen Untersuchungen verschiedener Forscher an Paaren stereoisomerer Zimtsäure-ester hatte sich ergeben, daß die stabilen Formen höheres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen als die *allo*-Modifikationen<sup>1)</sup>. Wenn dies immer der Fall ist, könnte dieser Tatsache neben ihrem theoretischen Interesse auch eine gewisse praktische Bedeutung für die Bestimmung der Konfiguration von Zimtsäure-Derivaten zukommen. Bekanntlich ist diese Aufgabe keineswegs immer leicht zu lösen, wie namentlich die eindringenden, systematischen Forschungen Stoermers gezeigt haben. Denn während über die Konfiguration der Zimtsäuren selbst, sowie ihrer Alkyl-, Oxy- und Alkoxy-Derivate kaum ein Zweifel herrscht, lassen bei den in der Seitenkette halogenierten Zimtsäuren die gewöhnlichen Hilfsmittel zur Erkennung ihres Baues zum Teil im Stich. Namentlich kann bei diesen Verbindungen die Konfiguration nicht ohne weiteres aus ihrer relativen Beständigkeit abgeleitet werden, da beispielsweise nach den Beobachtungen von Stoermer und Heymann<sup>2)</sup> von den  $\alpha, \beta$ -Dichlor- und  $\alpha, \beta$ -Dibrom-zimtsäuren im Gegensatz zur Regel das Isomere mit Nachbarstellung von Phenyl und Carboxyl das stabile Gebilde darstellt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. A. 413, 261 [1916]. <sup>2)</sup> B. 46, 1253, 1255 [1913].

<sup>3)</sup> Es dürfte sich daher zur Vermeidung von Irrtümern empfehlen, die lediglich historische Bezeichnung *allo*, mit der die Vorstellung der gerin-

Nach Stoermer<sup>1)</sup> kann man nur aus den Siedepunkten der Methylester — und wahrscheinlich auch anderer Ester — den räumlichen Bau stereoisomerer Zimtsäuren mit Sicherheit erkennen, da sich an einem ausgedehnten Beobachtungsmaterial die feste Regel ergab, daß die Ester der *cis*-Formen stets tiefer sieden.

Um zu prüfen, ob auch die oben erwähnte spektrochemische Gesetzmäßigkeit allgemeine Gültigkeit besitzt und daher neben der Stoermerschen Regel zur Konfigurationsbestimmung verwendet werden kann, haben wir die Ester einer Reihe halogenierter Zimtsäuren optisch untersucht, da, wie bemerkt, bei diesen Substanzen die Ermittlung der Konfiguration besonders schwierig ist. Gleichzeitig sollte dabei der spektrochemische Einfluß der Halogene erneut mit dem der Alkyle verglichen werden.

An Stelle der Methylester, mit denen Stoermer vorzugsweise gearbeitet hat, haben wir aus praktischen Gründen die niedriger schmelzenden Äthylester bevorzugt. Leider wurde unsere Arbeit durch die Ungunst der Witterung sehr gehemmt, da das für die Darstellung verschiedener Präparate erforderliche Sonnenlicht in der verhältnismäßig kurzen Zeit, die uns zur Verfügung stand, meist fehlte. Wir haben daher nur für die Untersuchung der isomeren  $\alpha$ -Chlor-,  $\alpha$ -Brom- und  $\beta$ -Brom-zimtsäure Ester eigener Darstellung verwenden können. Zu umso größerem Dank sind wir Hrn. Stoermer dafür verpflichtet, daß er uns durch freundliche Überlassung von Präparaten der  $\beta$ -Chlor-,  $\beta$ -Brom-,  $\alpha, \beta$ -Dichlor- und  $\alpha, \beta$ -Dibrom-zimtsäure-methylester die Durchführung der Arbeit in dem gewünschten Umfang ermöglichte.

Von den Methylestern der beiden  $\alpha$ -Jod-zimtsäuren, die uns Hr. Stoermer gleichfalls zur Verfügung stellte, hatte sich die labile *cis*-Verbindung leider beim Aufbewahren so stark verändert, daß das Präparat für unsere Zwecke nicht mehr verwendbar war.

Bei der Darstellung der oben genannten Säuren folgten wir stets den genauen Vorschriften von Stoermer und Heymann<sup>2)</sup> und fanden die Angaben dieser Forscher über die auftretenden Erscheinungen und die Eigenschaften der Präparate in jeder Hinsicht bestätigt, so daß wir unsererseits nichts hinzuzufügen haben.

Nur über die Veresterung der Säuren eine kurze Bemerkung! Da man bei der Einwirkung von Jodalkylen auf die Silbersalze labileren Beständigkeit verbunden ist, aufzugeben und möglichst durch *cis*- oder *trans*- zu ersetzen, wobei die Lage des Carboxyls zum Benzolring maßgebend ist.

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. B. 53, 1283, 1289 [1920].

<sup>2)</sup> B. 46, 1249 [1913]. — Inaug.-Dissert., Rostock 1912.

Tabelle I.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	$d_4^t$	$n_a^t$	$n_D^t$	$n_B^t$
1 1a	$\alpha$ -Chlor-zimtsäure- äthylester	$C_{11}H_{11}O^{\alpha}O^{\beta}Cl\frac{1}{4}$	210.55	$trans$ $cis$	13.4° 12.1°	1.1823 1.1651	1.56903 1.54840	1.57650 1.55440
2 2a	$\alpha$ -Brom-zimtsäure- äthylester	$C_{11}H_{11}O^{\alpha}O^{\beta}Br\frac{1}{4}$	255.01	$trans$ $cis$	14.4° 12.7°	1.4008 1.3675	1.58358 1.56657	1.59114 1.57163
3 3a	$\beta$ -Chlor-zimtsäure- methylester	$C_{10}H_9O^{\alpha}O^{\beta}Cl\frac{1}{4}$	196.53	$trans$ $cis$	21.4° 26.5°	1.2248 1.1932	1.57810 1.54878	1.59791 1.55457
4 4a	$\beta$ -Brom-zimtsäure- methylester	$C_{10}H_9O^{\alpha}O^{\beta}Br\frac{1}{4}$	240.99	$trans$ $cis$	20.2° 70.8°	1.4520 1.3836	1.58636 1.55560	1.59388 1.56124
5 5a	$\beta$ -Brom-zimtsäure- äthylester	$C_{11}H_{11}O^{\alpha}O^{\beta}Br\frac{1}{4}$	255.01	$trans$ $cis$	10.1° 10.1°	1.4044 1.3818	1.57749 1.56190	1.58405 1.56761
6	$\alpha$ -Jod-zimtsäure- methylester	$C_{10}H_9O^{\alpha}O^{\beta}J\frac{1}{4}$	287.99	$trans$	20.5°	1.6679	1.62427	1.63298
7 7a	$\alpha, \beta$ -Dichlor-zimtsäure-methylester	$C_{10}H_8O^{\alpha}O^{\beta}Cl_2\frac{1}{4}$	230.98	$trans$ $cis$	23.0° 18.7°	1.3053 1.3042	1.55640 1.55871	1.56202 1.56445
8 8a	$\alpha, \beta$ -Dibrom-zimtsäure-methylester	$C_{10}H_8O^{\alpha}O^{\beta}Br_2\frac{1}{4}$	319.90	$trans$ $cis$	75.0° 20.6°	1.0607 1.7199	1.56723 1.59330	1.57295 1.59965

Stereoisomerer mitunter die Ester der stabilen Form erhält, und die gleiche Gefahr besteht, wenn man mit Alkohol und Mineralsäure verestert, hat Stoermer die Methylester der labilen Säuren mit Dimethylsulfat dargestellt. Wir versuchten daher anfangs die Äthylester auf analoge Weise zu gewinnen, hatten aber damit keinen Erfolg, da Dimethylsulfat bekanntlich erheblich weniger wirksam ist als die Methylverbindung. Auch die Umsetzung der Silbersalze mit Jodäthyl verlief nicht immer glatt; denn wenn wir auch keine Umlagerung beobachteten, entstand doch in einem Falle an Stelle des erwarteten Esters ein anderes Produkt, auf dessen Aufklärung vorläufig verzichtet wurde.

Dagegen gelang es uns ohne jede Schwierigkeit, die Ester der labilen Säuren, ebenso wie die der stabilen, durch Erhitzen mit abs. Alkohol und konz. Schwefelsäure zu gewinnen. Dies steht im Gegensatz zu der Beobachtung von Barisch<sup>1)</sup>, der aus der labilen  $\alpha$ -Brom-zimtsäure bei der gleichen Behandlung die stabile Säure und deren Äthylester erhielt. Ob der Unterschied auf ungleiche Arbeitsbedingungen zurückzuführen ist, läßt sich nicht sagen, da Barisch über seine Arbeitsweise keine näheren Angaben macht. Bemerkt sei noch, daß auch James<sup>2)</sup> bei der Veresterung der beiden  $\alpha$ -Chlor-zimtsäuren durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure aus jeder Säure den zugehörigen Äthylester erhielt.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 20, 184 ff. [1879]. <sup>2)</sup> Soc. 99, 1626 [1911].

Tabelle I.

$n_{\gamma}^t$	M <sub>α</sub>		M <sub>D</sub>		M <sub>β</sub>		M <sub>α</sub>		M <sub>γ</sub> —M <sub>α</sub>		EM <sub>α</sub>	EM <sub>D</sub>	EM <sub>β</sub> —M <sub>α</sub>	EM <sub>γ</sub> —M <sub>α</sub>	Nr.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.						
—	55.06	55.83	55.43	58.97	1.25	2.41	2.00	—	+3.29	+3.52	+1.16	—	1			
1.58769	»	55.43	»	57.95	»	2.00	»	3.36	+2.37	+2.50	+0.75	+1.36	1a			
1.63425	57.82	60.89	58.22	61.53	1.34	2.46	2.16	4.23	+3.07	+3.31	+1.12	+2.07	2			
—	»	60.88	»	61.46	»	2.19	»	—	+3.06	+3.24	+0.85	—	2a			
1.61671	50.47	52.74	50.83	53.26	1.18	2.00	1.89	3.38	+2.27	+2.43	+0.82	+1.49	3			
1.58566	»	52.37	»	52.83	»	1.74	»	2.88	+1.90	+2.00	+0.56	+0.99	3a			
1.63175	53.22	55.73	53.61	56.27	1.27	2.05	2.04	3.45	+2.51	+2.66	+0.78	+1.41	4			
—	»	55.93	»	56.42	»	1.92	»	—	+2.73	+2.81	+0.65	—	4a	1		
1.611990	57.82	60.22	58.22	60.77	1.34	2.13	2.16	3.55	+2.40	+2.55	+0.79	+1.39	5			
1.59886	»	59.84	»	60.34	»	1.92	»	3.20	+2.02	+2.12	+0.58	+1.04	5a			
—	58.29	60.99	58.77	61.67	1.56	2.59	2.50	—	+2.70	+2.90	+1.03	—	6			
—	55.31	56.91	55.70	57.39	1.27	1.78	2.03	—	+1.60	+1.69	+0.51	—	7			
—	»	57.16	»	57.64	»	1.83	»	—	+1.85	+1.94	+0.56	—	7a			
—	60.81	62.95	61.25	3.47	1.45	1.98	2.33	—	+2.14	+2.22	+0.53	—	8)			
—	»	63.05	»	63.60	»	2.08	»	—	+2.24	+2.35	+0.63	—	8a			

Wir arbeiteten stets folgendermaßen: Die Säure wurde mit dem 5 fachen Gewicht abs. Alkohol und dem halben Gewicht konz. Schwefelsäure 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht, worauf die Veresterung regelmäig vollendet war. Man destillierte darauf den Alkohol ab, versetzte mit Wasser, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte die Lösung mit Soda und mit Wasser durch, trocknete über Chlorcalcium, verjagte den Äther und saugte schließlich bei 40—50° 1/2 Stde. trockne Luft durch den Rückstaub. Dies wurde wiederholt, bis die im Refraktometer abgelesenen Winkelwerte konstant waren, was in der Regel bereits bei der zweiten Prüfung der Fall war. Darauf bestimmte man die Dichte und Brechung-indices, destillierte alsdann das Präparat im Vakuum und wiederholte die Bestimmungen. Die Konstanten vor und nach der Destillation sowie die Siedepunkte zeigten, daß in allen Fällen die Ester der *labilen* Formen vorlagen. Dasselbe ergab die Verseifung mit Salzsäure (1:1), bei der die labilen Säuren mit richtigem oder fast richtigem Schmelzpunkt zurückgewonnen wurden.

In der vorstehenden Tabelle I ist das Beobachtungsmaterial zusammengestellt; Tabelle II enthält die für den Vergleich erforderlichen Konstanten, Tabelle III bringt einiges Vergleichsmaterial.

Vergleicht man zunächst die Zahlen von Tabelle II und III, so erkennt man, daß das Chlor als störender Substituent sowohl in  $\alpha$ -wie in  $\beta$  Stellung ungefähr die gleiche Wirkung ausübt wie Methyl,

<sup>1)</sup> Diese bei höherer Temperatur erhaltenen Werte sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet. — Für die Ausführung dieser Bestimmungen sagen wir Fr. Dr. A. Frühling besten Dank.

Tabelle II.

Nr.	Formel	Sdp. <sup>1)</sup>	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ % %	$E\Sigma_\gamma - \Sigma$ % %
1	$C_6H_5 \cdot C \cdot H$ $Cl \cdot C \cdot CO_2 C_2H_5$	188—190° (26 mm)	1.176	1.574	+ 1.56	+ 1.67	+ 93	—
1a	$H \cdot C \cdot C_6H_5$ $Cl \cdot C \cdot CO_2 C_2H_5$	169—170° (37 mm)	1.157	1.551	+ 1.13	+ 1.19	+ 60	+ 68
2	$C_6H_5 \cdot C \cdot H$ $Br \cdot C \cdot CO_2 C_2H_5$	182—183.5° <sup>2)</sup> (23 mm)	1.394	1.589	+ 1.20	+ 1.30	+ 84	+ 96
2a	$H \cdot C \cdot C_6H_5$ $Br \cdot C \cdot CO_2 C_2H_5$	175° <sup>3)</sup> (30 mm)	1.359	1.570	+ 1.20	+ 1.27	+ 63	—
3	$C_6H_5 \cdot C \cdot Cl$ $H \cdot C \cdot CO_2 CH_3$	113—114° (0.5 mm)	1.226	1.579	+ 1.16	+ 1.24	+ 69	+ 79
3a	$Cl \cdot C \cdot C_6H_5$ $H \cdot C \cdot CO_2 CH_3$	96—97° (0.6 mm)	1.200	1.558	+ 0.97	+ 1.02	+ 47	+ 52
4	$C_6H_5 \cdot C \cdot Br$ $H \cdot C \cdot CO_2 CH_3$	122° <sup>0</sup> (0.6 mm)	1.452	1.594	+ 1.04	+ 1.10	+ 61	+ 69
4a	$Br \cdot C \cdot C_6H_5$ $H \cdot C \cdot CO_2 CH_3$	110—111° (0.6 mm)	1.447	1.584	+ 1.13	+ 1.17	+ 51	— <sup>4)</sup>
5	$C_6H_5 \cdot C \cdot Br$ $H \cdot C \cdot CO_2 C_2H_5$	167° <sup>0</sup> (12 mm)	1.392	1.580	+ 0.94	+ 1.00	+ 59	+ 64
5a	$Br \cdot C \cdot C_6H_5$ $H \cdot C \cdot CO_2 C_2H_5$	146° <sup>0</sup> (12 mm)	1.369	1.563	+ 0.79	+ 0.83	+ 43	+ 48
6	$C_6H_5 \cdot C \cdot H$ $J \cdot C \cdot CO_2 CH_3$	132—133° <sup>0</sup> (0.35 mm)	1.669	1.633	+ 0.94	+ 1.01	+ 66	—
7	$C_6H_5 \cdot C \cdot Cl$ $Cl \cdot C \cdot CO_2 CH_3$	121° <sup>0</sup> (0.6 mm)	1.309	1.563	+ 0.69	+ 0.73	+ 40	—
7a	$Cl \cdot C \cdot C_6H_5$ $Cl \cdot C \cdot CO_2 CH_3$	113° <sup>0</sup> (0.6 mm)	1.303	1.564	+ 0.80	+ 0.84	+ 44	—
8	$C_6H_5 \cdot C \cdot Br$ $Br \cdot C \cdot CO_2 CH_3$	138° <sup>0</sup> (0.5 mm)	1.743	1.598	+ 0.67	+ 0.69	+ 37	— <sup>4)</sup>
8a	$Br \cdot C \cdot C_6H_5$ $Br \cdot C \cdot CO_2 CH_3$	124° <sup>0</sup> (0.5 mm)	1.721	1.600	+ 0.70	+ 0.73	+ 43	—

<sup>1)</sup> Die Angaben über die Siedepunkte der Methylester stammen von Hrn. Stoermer.<sup>2)</sup> Dieser Siedepunkt ist im Einklang mit der Beobachtung von Anschütz und Selden (B. 20, 1382 [1887]): Sdp.<sub>29.5</sub> = 186.5—188.5°, während Michael und Brown (B. 20, 551 [1887]) Sdp.<sub>30</sub> = 202° fanden.<sup>3)</sup> Michael und Brown (a. a. O.): Sdp.<sub>30</sub> = 173—174°.<sup>4)</sup> Bei höherer Temperatur untersucht.

Tabelle III.

Nr.	Formel	Sdp.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ %	$E\gamma - \Sigma_\alpha$ %
1	$C_6H_5 \cdot C.H$ $H.C.CO_2C_2H_5$	$142^\circ$ (12 mm)	1.049	1.560	+ 1.94	+ 2.09	+ .93	+ 105 <sup>1)</sup>
1a	$H.C.C_6H_5$ $H.C.CO_2C_2H_5$	$125^\circ$ (12 mm)	1.048	1.545	+ 1.36	+ 1.45	+ .63	+ 72 <sup>1)</sup>
2	$C_6H_5 \cdot C.H$ $CH_3 \cdot C.CO_2C_2H_5$	$162 - 163^\circ$ (30 mm)	1.033	1.548	+ 1.60	+ 1.72	+ .72	+ 81 <sup>1)</sup>
3	$C_6H_5 \cdot C.CH_3$ $H.C.CO_2CH_3$	$129^\circ$ (11 mm)	1.069	1.558	+ 1.36	+ 1.45	+ .68	+ 77 <sup>2)</sup>
3a	$CH_3 \cdot C.C_6H_5$   $H.C.CO_2CH_3$	$128 - 129^\circ$ (19 mm)	1.054	1.546	+ 0.92	+ 0.94	+ .36	+ 40 <sup>2)</sup>
4	$C_6H_5 \cdot C.CH_3$ $CH_3 \cdot C.CO_2C_2H_5$	$130^\circ$ (12 mm)	1.016	1.518	+ 0.50	+ 0.55	+ .28	— <sup>3)</sup>

eine Tatsache, die früheren<sup>1)</sup> Feststellungen entspricht. Die  $\beta$  Substitutionsprodukte der Zimtsäure haben somit nach den bisherigen Beobachtungen regelmäßig niedrigere Exaltationen als die  $\alpha$ -Derivate. Auffällig ist, daß durch den Eintritt eines Chloratoms in  $\alpha$ -Stellung die Exaltation im Zerstreuungsvermögen des stabilen wie des labilen Zimtsäure-äthylesters nicht verändert wird, während man eine Herabsetzung erwarten sollte. Es ist indessen schon mehrfach beobachtet worden, daß die Dispersion-optisch exaltierter Verbindungen durch störende Substituenten weniger berührt wird als die Refraktion.

Weiter ergibt sich aus Tabelle II, daß im allgemeinen die verschiedenen Halogene mit wachsendem Atomgewicht ihre störende Wirkung stärker geltend machen, ähnlich wie homologe Alkyle in dieser Beziehung Methyl übertreffen. Jedoch scheint dies in ausgesprochenem Maße nur für das Jod zu gelten, denn von den Bromderivaten haben zwar die *trans*-Formen etwas geringere Exaltationen als die entsprechenden Chlorverbindungen, aber bei den *cis*-Modifikationen sind diese Unterschiede verschwunden, ja fast ins Gegenteil verkehrt. Allerdings darf man die  $E\Sigma$ -Werte des *cis*- $\beta$ -Brom-zimtsäure-methylesters (Nr. 4 a) nicht ohne weiteres mit denen des *cis*- $\beta$ -Chlor-Derivates (Nr. 3 a) vergleichen, da erstere Substanz bei höherer Temperatur untersucht werden mußte; von den Werten für

<sup>1)</sup> Vergl. J. pr. [2] 84 105 [1911]. <sup>2)</sup> Vergl. A. 413, 261 [1916].

<sup>3)</sup> Vergl. A. 413, 255 [1916]. <sup>4)</sup> Auwers, B. 45, 2793 f. [1912].

die Refraktion ist daher nach Analogien etwa 0.2 abzuziehen, so daß die Exaltationen der Chlor- und Bromverbindung praktisch zusammenfallen.

Besonders verdient hervorgehoben zu werden, daß die Einführung von zwei Halogenatomen in das konjugierte System eine ähnlich starke Wirkung hervorruft wie der Eintritt von zwei Methylgruppen; denn die hohen Exaltationen der *trans*-Zimtsäure-ester sind in ihren  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-, -Dichlor- und -Dibrom-Derivaten in gleicher Weise auf ein bescheidenes Maß zusammengeschrumpft, so daß diese Substanzen als typische Beispiele für den Einfluß störender Substituenten gelten können. Bei den *cis*-Verbindungen ist diese Erscheinung weit weniger ausgeprägt, wie denn überhaupt das optische Verhalten dieser Konfigurationen eine größere Gleichmäßigkeit aufweist.

Was nun die Hauptfrage betrifft: Kann die Konfiguration eines beliebigen Zimtsäure-Derivates mit Sicherheit aus seinen spezifischen Exaltationen abgeleitet werden?, so fällt die Antwort verneinend aus. In den früher untersuchten Beispielen waren, wie bemerkt, die Exaltationen der *trans*-Formen regelmäßig höher als die der *cis* Isomeren. Bei den Estern der halogenierten Zimtsäuren ist es in den meisten Fällen ebenso, aber eben nur in den meisten, nicht in allen. Das Gegenteil liegt bei den Estern der  $\alpha, \beta$ -Dichlor- und  $\alpha, \beta$ -Dibrom-zimtsäure vor (vergl. Tabelle II, Nr. 7, 7a, 8 und 8a), denn an den Werten des *trans*-Dibrom-Derivates muß für den Vergleich aus dem oben angegebenen Grund ein kleiner Abzug vorgenommen werden. Außerdem ist bei der *trans* Form des  $\alpha$ -Brom-zimtsäure-äthylesters (Nr. 2) und des  $\beta$ -Brom-zimtsäure-methylesters (Nr. 4) zwar der Überschuß im Zerstreuungsvermögen der Regel gemäß größer als bei den *cis* Modifikationen, aber das Brechungsvermögen der Stereoisomeren ist in beiden Fällen gleich.

Bei den Dihalogen-Verbindungen könnte man dieses abweichende Verhalten in Zusammenhang damit bringen, daß bei diesen Substanzen auch insofern eine Umkehr sonstiger Verhältnisse stattfindet, als von ihnen die Isomeren mit Nachbarstellung von Phenyl und Carboxyl die beständigeren Formen darstellen. Für jene Monohalogen-Derivate trifft dies aber nach den vorliegenden Angaben nicht zu, wenn auch die interessanten Versuche Stoermers und anderer Forscher über die gegenseitige Umwandlung stereoisomerer Zimtsäuren durch Sonnen- und Uviol-Licht den Eindruck erwecken, daß die Frage, welche Form eines Paares von Stereoisomeren als die beständiger anzusehen sei, nicht immer ohne jeden Zweifel entschieden werden kann.

Es bleibt noch zu prüfen, ob etwa das Verhältnis der Brechungssindices oder der Dichten stereoisomerer Zimtsäure-Derivate eine Bestimmung ihrer Konfiguration ermöglicht. Sieht man daraufhin die Werte von  $n_D^{20}$  in Tabelle II und III durch, so findet man, daß in den meisten Fällen die *trans*-Formen den größeren Brechungssindex besitzen, und weitere Beobachtungen<sup>1)</sup> bestätigen diese Regel. Aber auch hier gibt es Ausnahmen, denn die Brechungssindices der stereoisomeren  $\alpha, \beta$ -Dichlor-zimtsäure-methylester und ebenso die der entsprechenden Bromverbindungen fallen praktisch zusammen oder lassen sogar einen kleinen Überschuß für die *cis*-Formen erkennen.

Ähnlich steht es mit den Dichten. Regel ist wiederum, daß die *trans*-Isomeren die höheren Werte aufweisen, wenn auch die Unterschiede im einzelnen verschieden groß sind. Bisher hat man nur eine Ausnahme von dieser Regel gefunden, und zwar merkwürdigerweise bei den Äthylestern der beiden einfachsten Zimtsäuren. Diese isomeren Ester haben nach Brühls<sup>2)</sup> Beobachtungen gleiches spezifisches Gewicht, denn der etwa vorhandene Unterschied ist so gering, daß er praktisch keine Rolle spielt (vergl. Tabelle III, Nr. 1 und 1 a).

Da das von Brühl untersuchte Präparat des *allo*-Zimtsäure-äthylesters, das Liebermann aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl gewonnen hatte, nicht durch Destillation gereinigt worden war, konnte die unerwartet hohe Dichte möglicherweise durch irgend eine Verunreinigung bedingt gewesen sein. Zur Beseitigung jedes Zweifels wurde daher die Verbindung auf dem von Liebermann eingeschlagenen Wege unter Verwendung sorgfältig gereinigten Jodäthyls nochmals dargestellt und im Vakuum destilliert, wobei sie unter 12 mm Druck bei 125° überging. Da der Äthylester der gewöhnlichen Zimtsäure unter dem gleichen Druck bei 142° siedet<sup>3)</sup>, war das Reaktionsprodukt der gewünschte *allo*-Ester; auch lieferte er bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge *allo*-Zimtsäure zurück.

Die spektrochemische Untersuchung des Präparates bestätigte die Beobachtungen von Brühl, wie die folgenden Werte zeigen.

$d_4^{11.4} = 1.0569$ . —  $d_4^{20} = 1.049$ . —  $n_\alpha = 1.54110$ ,  $n_D = 1.54833$ ,  $n_\beta = 1.56598$ ,  $n_\gamma = 1.58243$  bei 11.4°. —  $n_D^{20} = 1.545$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O^2O'' \overline{4}$ (176.10)	50.22	50.58	1.17	1.87
Gef. . . . . . . . . . . .	52.45	52.95	1.90	3.19
EM . . . . . . . . . . . .	+ 2.23	+ 2.37	+ 0.73	+ 1.32
EZ . . . . . . . . . . . .	+ 1.27	+ 1.35	+ 62 %	+ 71 %

<sup>1)</sup> A. 413, 272 f., 277 [1916]; B. 46, 279 [1913].

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 21, 392 [1896].

<sup>3)</sup> Walden und Swinné, Ph. Ch. 79, 732 [1912].

Die Dichte eines frisch dargestellten und im Vakuum rektifizierten — Sdp.<sub>24</sub> = 158.5—159° — Präparates des Äthylesters der gewöhnlichen Zimtsäure bei 11.4° ergab 1.0566. Die Dichten der beiden isomeren Ester stimmen also tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Wie bereits gesagt, bilden die beiden Zimtsäure-äthylester bis jetzt die einzige Ausnahme von der oben gegebenen Regel; aber sie genügt, um auch die Dichte von Zimtsäure-Derivaten als kein unbedingt zuverlässiges Kriterium bei Konfigurationsbestimmungen zu kennzeichnen, denn der ersten Ausnahme können sich weitere anreihen.

So bleibt vorläufig der Siedepunkt das sicherste Hilfsmittel, um auf diesem Gebiete Konfigurationsfragen zu entscheiden, da sich die Stoermersche Regel bereits in 19 Fällen<sup>1)</sup> bewährt hat und hoffentlich auch weiter bewähren wird. Doch sind darum die anderen Konstanten nicht wertlos, denn wenn auch jede einzelne von ihnen gelegentlich versagen kann, ist doch bis jetzt noch nicht beobachtet worden, daß bei einem Paar dieser Isomeren gleichzeitig mehr als zwei von ihnen in ihrem gegenseitigen Verhältnis von der Norm abweichen. Man wird daher auf Grund der Kenntnis aller hier besprochenen Konstanten eines Isomerenpaares nach dem jetzigen Stand der Dinge die Entscheidung über die Konfiguration der einzelnen Isomeren in jedem Fall mit einem hohen Grad von Sicherheit treffen können.

Marburg, Chemisches Institut.

---

**78. Hans Lecher und Kurt Simon: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, IV.<sup>2)</sup>: Über Aryl-schwefelrhodanide. [Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]**

(Eingegangen am 10. Januar 1921.)

Rhodan und Halogen: Der halogenartige Charakter der Rhodangruppe ist schon lange bekannt. Seitdem aber Söderbäck<sup>3)</sup> gefunden hat, daß auch das freie Rhodan in seinen Reaktionen eine verblüffende Ähnlichkeit mit den elementaren Halogenen zeigt, muß man dahinter wohl mehr als eine der vielen durch gleiche Wertigkeit bedingten Analogien suchen.

<sup>1)</sup> Stoermer und Kirchner, B. 53, 1292 [1920].

<sup>2)</sup> I.: B. 48, 524 [1915]; II.: B. 48, 1425 [1915]; III.: B. 53, 577 [1920].

<sup>3)</sup> A. 419, 217 [1919].