

Der Unterschied von 52.6 Cal. pro g Mol. stellt demnach die Wärmemenge dar, welche bei der Umlagerung von Opianoximsäureanhydrid zu Hemipinimid frei wird.

Eine so enorme Wärmemenge ist, wie mir Hr. Prof. Stohmann mittheilt, bei der Umlagerung isomerer Verbindungen bisher noch nie beobachtet worden.

Ein Vergleichspunkt ergibt sich daraus, dass diese Wärmemenge die moleculare Umlagerungsenergie der Allozimmtsäure zu Zimmtsäure um das 10-fache und die der Maleinsäure zu Fumarsäure um mehr als das 8-fache übertrifft.

10. C. Liebermann: Zur Kenntniss der stereoisomeren und polymeren Zimmtsäuren.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Herr Prof. F. Stohmann hat die Güte gehabt, an von mir gelieferten Präparaten die Verbrennungswärmen der Allozimmtsäure, des α - und β -Truxillsäure- und des Polyzimmtsäureäthers zu messen, und sie mit der der Zimmtsäure (resp. ihrer Ester) zu vergleichen. Da diese jetzt abgeschlossenen Versuche nur einen Theil einer umfassenden Arbeit des Herrn Stohmann über Verbrennungswärmen bilden, die er erst später im Zusammenhange zu veröffentlichen beabsichtigt, so hat mir Herr Stohmann gütigst gestattet, die auf obige Verbindungen bezüglichen Zahlen, welche in sehr lehrreicher Weise mit meinen früheren Constitutionsbetrachtungen dieser Verbindungen übereinstimmen, bereits hier mitzuthemen.

Bezüglich der folgenden Zahlen bemerke ich Namens des Herrn Stohmann noch, dass dieselben stets das Mittel aus mehreren Versuchen darstellen, die im Einzelnen von dem Mittel meist um nicht mehr als einige Zehntausendstel des Werthes abweichen.

Von den oben genannten Verbindungen ergibt die labilste, die Allozimmtsäure, auch den höchsten Wärmewerth, nämlich 1047.6 Cal., während der Wärmewerth der Zimmtsäure nur 1042.3 Cal., also 5.2 Cal. weniger beträgt.

Ganz ähnliche Differenzen der Wärmewerthe zeigen die labilen gegenüber den stabileren Modificationen auch bei anderen Stererisomeren, wie dies früher schon von Stohmann¹⁾ erkannt worden ist,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 42, 373.

und wie dies folgende, zum Theil noch nicht publicirte Zahlen aus Stohmann's Untersuchungen bestätigen:

| | | |
|----------------|--------|-------|
| | | Diff. |
| Allozimmtsäure | 1047.5 | } 5.2 |
| Zimmtsäure | 1042.3 | |
| Erucasäure | 3297.2 | } 7.1 |
| Brassidinsäure | 3290.1 | |
| Angelicasäure | 635.1 | } 8.5 |
| Tiglinsäure | 626.6 | |
| Maleïnsäure | 326.3 | } 6.2 |
| Fumarsäure | 320.1 | |
| Citraconsäure | 479.7 | } 2.5 |
| Mesaconsäure | 477.2 | |

Die Bestimmung des Wärmewerthes der Truxillsäuren bot insofern erhebliche Schwierigkeiten, als dieselben beim Verbrennen im Sauerstoff gewaltsam explodirten, wobei Theile der in der kalorimetrischen Bombe umherschleuderten Substanz der Verbrennung entgingen. Diese Schwierigkeiten zwangen dazu, für diese Versuche statt der Säuren die Ester zu verwenden. Von diesen verbrannte der Methylester der β -Säure durchaus ruhig und gab scharf stimmende Resultate, während der Aethyläther der α -Säure auch hier dadurch Schwierigkeiten bereitete, dass bei den meisten Verbrennungen beträchtliche Mengen von Russ abgeschieden wurden. Von fünf Bestimmungen desselben war nur eine soweit günstig verlaufen, dass ihr Werth zur Aufstellung einer Näherungszahl, die etwa um 2 bis 3 Cal. zu tief liegen mag, verwendbar blieb.

β -Truxillsäuremethylester¹⁾ $C_{18}H_{14}(CH_3)_2O_4 = (C_9H_7(CH_3)O_2)_2$ gefunden für constanten Druck 2422.9 Cal = 2.1211.45 Cal. Da

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit habe ich auch den β -Truxillsäureäthylester von neuem dargestellt. Denselben habe ich früher, (diese Berichte XXI, 2348), als Oel beschrieben. Unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln erhält man ihn aber, wie ich jetzt gefunden habe, fest. Zu dem Zweck muss man aus dem Reactionsgemisch von β -Truxillsäure und salzsäuregesättigtem Aethylalkohol den Ester nicht wie früher durch Wasser, sondern durch Aufgiessen auf Eis fallen, auf dem er nach einiger Zeit fest wird. In Aether oder Benzin aufgenommen, scheidet er sich beim Verdunsten zwar wieder als Oel aus, erstarrt aber durch einen hineingeworfenen Krystall. Der Schmelzpunkt liegt bei 47—48°. Es besteht demnach für den Aethyl- und Methylester der β -Truxillsäure genau derselbe Schmelzpunktsunterschied wie für dieselben beiden Ester der α -Truxillsäure:

| | | |
|---|----------|----------|
| α -Truxillsäuremethylester, Schmp. | 174° | } 28° |
| α -Truxillsäureäthylester, | » 146° | |
| β -Truxillsäuremethylester | » 76° | } 28—29° |
| β -Truxillsäureäthylester | » 47—48° | |

die Differenz für Zimmtsäure zu Zimmtsäuremethylester 171.3 Cal. beträgt, so ergibt sich für

$$\beta\text{-Truxillsäure } 2422.9 - 2 \cdot 171.3 = \frac{2080.3}{2} = 1040.1 \text{ Cal.}$$

d. h. 1040.1 Cal. auf die Formel: $C_9 H_8 O_2$.

α -Truxillsäureäthylester, $C_{18} H_{14} (C_2 H_5)_2 O_4 = (C_9 H_7 (C_2 H_5) O_2)_2$ gefunden für constanten Druck: 2720.9 Cal. Hiernach berechnet sich der Werth der Säure, wenn man den Werth des Aethylalkohols mit Berthelot zu 324.5 Cal. und die Bildungswärme des Esters nach anderen Analogien zu 1.4 Cal. annimmt, zu 2070.5 Cal. oder zu 1035.3 Cal für die Formel der Säure: $C_9 H_8 O_2$.

Für Polyzimmtsäureäthylester $(C_9 H_7 (C_2 H_5) O_2)_x$ wurde nach Umrechnung auf die einfache Formel, $C_9 H_7 (C_2 H_5) O_2$, 1346.9 Cal. gefunden, dies ergibt für die Polyzimmtsäure den Werth 1021.0 Cal. auf die Formel: $C_9 H_8 O_2$.

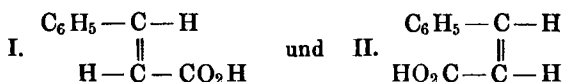
Die polymeren Zimmtsäuren besitzen also beträchtlich geringere Wärmewerthe als die Zimmtsäure; den geringsten Werth von allen zeigt die stabilste und höchstmoleculare Polyzimmtsäure.

Die Relation der Wärmewerthe aller obigen Verbindungen, bezogen auf $C_9 H_8 O_2$, zeigt folgende Uebersicht:

| | |
|----------------------------------|-------------|
| Allozimmtsäure | 1047.6 Cal. |
| Zimmtsäure | 1042.3 > |
| β -Truxillsäure | 1040.1 > |
| α -Truxillsäure | 1035.3 > |
| Polyzimmtsäure | 1021.0 > |

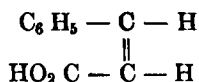
Für die im Vorstehenden angeführten Versuche sowie andere hier benutzte Zahlenangaben bin ich Herrn Prof. Stohmann zu aufrichtigem Danke verpflichtet, den ich demselben auch an dieser Stelle abstaten möchte.

Aus dem Verhältniss der Verbrennungswärmen von Zimmtsäure und Allozimmtsäure im Vergleich zu demjenigen, welches zwischen anderen stereochemisch isomeren ungesättigten Säuren herrscht, erscheint es auf den ersten Blick vielleicht einfach, die noch streitige Frage zu entscheiden, welche der beiden Raumformeln:



der Zimmtsäure und welche der Allozimmtsäure zukommt. Ich benutze daher diese Gelegenheit namentlich auch im Hinblick auf pri-

vate Anfragen verschiedener Fachgenossen, weshalb ich im Gegensatz zu Wislicenus in meinen letzten Publikationen die sterische Formel der Allozimmtsäure als



angenommen habe, mich etwas näher über diese Frage auszulassen.

Mir scheint nämlich aus einer eingehenderen Betrachtung der einschlägigen Verhältnisse hervorzugehen, dass weder die physikalischen noch die chemischen Eigenschaften der Zimmtsäuren bisher die sichere Entscheidung für die eine oder die andere Formel zulassen.

Vergleicht man nämlich die Zimmtsäuren mit den stereochemischen Isomeren in der Oelsäurereihe, so entspricht offenbar physikalisch (Verbrennungswärme und elektrisches Leitvermögen, soweit untersucht) wie chemisch das Verhältniss Allozimmtsäure : Zimmtsäure dem Verhältniss Erukasäure : Brassidinsäure, Angelikasäure : Tiglinsäure, Isokrotonsäure : Crotonsäure. Da nun nach Wislicenus' wohl begründeter Annahme, die in den von Holt¹⁾ in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Eruka- und Brassidinsäurederivate neuerdings eine sehr willkommene experimentelle Bestätigung gefunden hat, den Oelsäuren die axialsymmetrische (I), den Elaïdinsäuren die plansymmetrische (II) Formel:



zukommt, so sollte man annehmen, dass der Allozimmtsäure die Formel (I), der Zimmtsäure die plansymmetrische Formel (II) gebühre. Zu dieser Annahme gelangt auch Wislicenus für die Zimmtsäure, freilich von andern Gesichtspunkten aus, da zur Zeit des Erscheinens seiner Abhandlung die Allozimmtsäure noch unbekannt war.

Geht man aber näher auf den Grundgedanken der Wislicenus'schen Theorie ein, wonach die Drehung der Kohlenstoffsysteme, auf welche die stereoisomeren Umlagerungen zurückgeführt werden, eine Folge der gegenseitigen chemischen Anziehung der mit ihnen verbundenen Radikale ist, sodass ein positives Radikal des einen Kohlenstoffs ein negatives Radikal des anderen anzieht und umgekehrt, so fällt es sofort auf, dass sich die Zimmtsäuren von den Oelsäuren prinzipiell unterscheiden. Denn während in den Letzteren das Alkyl als positiv gilt, muss das Radikal Phenyl der Zimmtsäuren als entschieden negativ, also von entgegenge-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 4120.

setztem Effekt, angesehen werden. Von diesem Gesichtspunkt gelangt man dazu, die Zimmtsäuren statt mit den isomeren Oelsäuren, mit solchen ungesättigten Säuren zu vergleichen, in welchen die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffe je mit einem Wasserstoffatom und einer negativen Gruppe verbunden sind. Als Analoge der Zimmtsäuren erscheinen daher, von diesem Standpunkte aus, viel eher die Fumar- und Maleinsäure, bei denen zudem kein Zweifel obwaltet, welche sterische Formel der einen oder der andern zukommt.

Nach physikalischen und chemischen Beziehungen erweist sich nun hier Allozimmtsäure der Malein-, Zimmtsäure der Fumarsäure in so hohem Maasse analog, wie dies nur überhaupt für derartig verschiedene Verbindungen erwartet werden darf. Hiernach gelangt man daher für die Allozimmtsäure zur plansymmetrischen (II) für die Zimmtsäure zur axialsymmetrischen (I) Formel, d. h. zu der entgegengesetzten sterischen Formel wie vorher. Es ist daher klar, dass auf diesem Wege die Raumformeln der Zimmtsäuren nicht sicher feststellbar sind und dazu andere Wege gesucht werden müssen.

Derartige Wege hat auch Wislicenus bereits in Betracht zu ziehen versucht. Von grösster Wichtigkeit für die vorliegende Frage wird es sein, die bereits bekannten 4 Monobromzimmtsäuren



darauf zu untersuchen, welcher Zimmtsäure jedes von ihnen als Substitutionsproduct angehört¹⁾. In gleicher Richtung würde die Untersuchung der dihalogenirten Zimmtsäuren, welche aus der Phenylpropiolsäure durch Addition von Halogen entstehen²⁾, von besonderer Wichtigkeit sein.

Für diese Untersuchungen bieten allerdings die Zimmtsäuren, gegenüber den glatten Vorgängen bei den Brassidin- und Eruksäurederivaten, gewisse Schwierigkeiten dar. Namentlich darin, dass die Reduction (Resubstitution) sich nicht unter allen Umständen, z. B. in alkalischer Lösung bei der Stufe der Zimmtsäure festhalten lässt, sondern meist bis zu der keinen Anhalt mehr bietenden Hydrozimmtsäure fortschreitet, und ferner darin, dass die Allozimmtsäure in saurer Lösung sich so leicht in Zimmtsäure umlagert. In Rücksicht auf diese Möglichkeit stattgehabter Umlagerungen müssen die in der Lite-

¹⁾ Für die eine dieser Säuren ist dies bekanntlich durch Erlenmeyer (diese Berichte XXIII, 3130) vor Kurzem geschehen.

²⁾ Sonderbarer Weise giebt die Addition von 1 Mol. Brom zu Phenylpropiolsäure zwei isomere Dibromzimmtsäuren (Roser und Haseloff, diese Berichte XX, 1576). — Phenylpropiolsäuredichlorid hat Herr stud. Nisten soeben in meinem Laboratorium dargestellt.

ratur bereits vorhandenen Angaben über die Reduction einiger substituirtter Zimmtsäuren und über die Reduction der Phenylpropiolsäure zu Zimmtsäure¹⁾ bis nach eingehender Revision dieser Beobachtungen mit Vorsicht aufgenommen werden.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

11. Moritz Traube: Ueber die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Berthelot²⁾ und Hugh Marshal³⁾ haben nunmehr nachgewiesen, dass es in der That eine Ueberschwefelsäure, $H_2S_2O_8$, giebt. Beide Forscher hielten sich hierdurch auch für berechtigt, die von mir nachgewiesene Existenz der Verbindung SO_4 ⁴⁾ ohne Nachprüfung meiner Versuche in Abrede zu stellen. Ich hielt deshalb eine Wiederholung meiner Versuche für erforderlich, die, da ich gegenwärtig im Laboratorium zu arbeiten verhindert bin, Herr W. Traube zu übernehmen die Freundlichkeit hatte. Die früheren Ergebnisse wurden völlig bestätigt.

Die Lösung des in Rede stehenden Körpers in Phosphorsäure wurde, wie früher, dadurch erhalten, dass man die elektrolysirte 70procentige Schwefelsäure mit überschüssigem Baryumphosphat behandelte. Sein activer Sauerstoff, d. h. derjenige, welcher Ferrosulfat oxydirt, wurde mit einer Lösung dieses Salzes titirt. Der Niederschlag von Baryumsulfat, den man durch Kochen der phosphorsäuren Lösung mit Salzsäure⁵⁾ und Chlorbaryum erhielt, wurde zur Entfernung des mit niedergerissenen Baryumphosphats in einigen Fällen mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, in anderen in der Kälte mit verdünnter Sodalösung und dann erst mit Salzsäure behandelt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1181.

²⁾ Berthelot, Compt. rend. 112, 1481.

³⁾ Hugh Marshal, Chem. Soc. 1891, 771.

⁴⁾ M. Traube, diese Berichte XXIV, 1764 (1891).

⁵⁾ Das Kochen mit Salzsäure wurde, wie ich schon in der vorigen Abhandlung angab, so lange fortgesetzt, bis die Chlorentwicklung aufhörte und eine Tüpfelprobe Jodzinkstärke nicht mehr bläute, (was ich, da es Marshal entgangen zu sein scheint, hier nochmals hervorhebe.)