

Stoff ist eben auch ein solcher, dem immer eine gewisse Unsicherheit anhaftet.

Und wie man daher nie aufhören wird, ein zweites Benzochinon, ein zweites Carbostyryl, ein zweites Phloroglucin zu suchen, oder, wie man wenigstens bestrebt sein wird nachzuweisen, daß beispielsweise der bekannte Phloroglucin-Krystall eine feste Lösung eines Tri-Enols und eines Tri-Ketons ist, so wird der forschende Chemiker auch immer danach trachten, zwei Gattungen eines polymorphen Stoffes schließlich doch als zwei isomere chemische Verbindungen zu entlarven.

357. Hans Stobbe und Fritz Reuss: Die Lichtrefraktion der Allo- und Isozimtsäuren.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Um zu entscheiden, ob die Allozimtsäure (68°-Säure, Liebermann) und die beiden Isozimtsäuren (58°-Säure, Liebermann), und 42°-Säure, Erlenmeyer sen.) drei wahre isomere chemische Verbindungen oder nur drei Gattungen einer einzigen chemischen Verbindung, der trimorphen *cis*-Zimtsäure, seien, war ein möglichst umfassendes Studium ihrer Lösungen und ihrer Schmelzflüsse erforderlich.

Über die Lösungen liegen bereits mehrere Versuchsergebnisse vor, sowohl Leitfähigkeitsmessungen wäßriger Lösungen von Ostwald¹⁾ und von Bjerrum²⁾, als auch Messungen der Lichtabsorption³⁾ verschieden konzentrierter, wäßriger und alkoholischer Lösungen. Alle diese Untersuchungen haben dargetan, daß die Lösungen der Drillingssäuren gleiche Konstanten haben, und daß sie demnach als identisch zu betrachten sind.

Physikalische Konstanten der Schmelzflüsse der Drillinge waren bisher noch nicht ermittelt. Wir haben uns daher, wie bereits früher mitgeteilt⁴⁾, diese Aufgabe gestellt und die Lichtrefraktion der geschmolzenen Säuren untersucht. Unser Programm war folgendes: Wir wollten die Schmelzflüsse teils oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes der drei Säuren, teils auch in möglichst weit unterkühltem

¹⁾ In Abhandlungen von C. Liebermann, B. 36, 181 [1903]; 23, 516 [1890].

²⁾ B. 43, 571 [1910]; in einer Abhandlung von E. Biilmann.

³⁾ B. 43, 504 [1910]. ⁴⁾ Ebenda, Anmerkung S. 507.

Zustande untersuchen; die Schmelze der 68°-Säure also mindestens in einem Temperaturbereich von oberhalb 70° bis unterhalb 58°, die Schmelze der 58°-Säure in dem Bereich von 70—42° und schließlich die 42°-Säure bei Temperaturen oberhalb ihres eigenen Schmelzpunktes.

Versuchsordnung.

Zur Verwendung kam ein mit Heizvorrichtung versehenes Pulfrichsches Refraktometer, auf dessen Glasprisma ein für die Aufnahme des Untersuchungsobjektes dienender Glaszylinder aufgekittet wird. Der Zylinder ist oben durch einen eingeschlifften Glasstopfen, in den das Thermometer eingelassen ist, zu verschließen. Alle Teile sind mit Metallmänteln umgeben, durch die ein Wasserstrom von konstanter Temperatur geleitet werden kann. Der Strom passiert einen verstellbaren Thermostaten. Nach sorgfältiger Abspülung sämtlicher Apparatenteile mit Äther wurden 0.5 g der zu untersuchenden Säure in den Zylinder geschüttet, möglichst schnell durch den Thermometereinsatz von der äußeren Luft abgeschlossen und dann mit Hilfe des Warmwasserstroms geschmolzen. Wenn alles verflüssigt und die Temperatur sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts konstant eingestellt hatte, wurde die erste Ablesung des Ablenkungswinkels, immer nur für die rote C-Linie des Wasserstoff-Spektrums, ausgeführt. Hierauf wurde die Schmelze stufenweise unterkühlt oder erwärmt und immer, wenn die Temperatur 4—5 Minuten konstant geblieben war, aufs neue abgelesen. Auf diese Weise erhielten wir die in den folgenden Tabellen angegebenen Winkel.

Die Versuche wurden durch mancherlei Umstände sehr erschwert, insbesondere durch die große Empfindlichkeit der unterkühlten Schmelzflüsse gegen Erschütterungen und gegen Infektion durch Säurekeime. Um ersteres möglichst zu verhüten, mußte das Refraktometer auf einem besonderen Tische, fern ab vom Thermostaten und dem ihn bedienenden Motor aufgestellt werden. Um die sehr große Impfgefahr zu vermeiden, wurden die Säureportionen nur so in den Apparat eingeführt, daß möglichst nur die Bodenfläche des Zylinders, nicht aber die Wände und der Glasschliff, in den der Thermometereinsatz eingeführt wird, von Säurepartikelchen berührt wurden. Trotzdem ließ es sich nicht vermeiden, daß Säurestäubchen (vielleicht am Glasschliff) beim Schmelzen der Hauptmasse nicht mit verflüssigt wurden, und daß diese dann, verursacht durch irgendwelche Erschütterung, in die Schmelze hinabstürzten und sie zur plötzlichen Erstarrung brachten.

Anfangs mißglückten die Versuche häufig, weil der Kitt zwischen Prisma und Zylinder (Chromat-Gelatine) nicht der erhöhten Temperatur

und der Wirkung der geschmolzenen Säuren gewachsen war. Erst später fanden wir in der Formalin-Gelatine ein Bindemittel, das allen Anforderungen entsprach.

Erste Versuchsreihe.

Allozimtsäure [68°-Säure]

(gewonnen durch Einwirkung von Wasserstoff auf Phenylpropionsäure in Gegenwart von kolloidalem Palladium).

Diese nach dem Verfahren von Paal¹⁾ bereitete Säure schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 32—35°) scharf bei 68°. Sie wurde im Refraktometer verflüssigt und dann die Schmelze stufenweise bis unter den Schmelzpunkt der 58°-Säure unterkühlt.

Messungstemperatur	71.7°	66.2°	65.9°	62.1°	60.8°	60.1°	52.0°
Ablesungswinkel für die Linie C	50°34'	50°8'	50°6'	49°46'	49°41'	49°38'	49°

Isozimtsäure, Schmp. 58°.

Diese Säure erhielten wir durch Impfung des unterkühlten Schmelzflusses der 68°-Säure mit einem Kryställchen der 58°-Säure. Die erstarrte Masse schmolz bei 58°²⁾. Sie wurde zunächst kurz oberhalb ihres Schmelzpunkts, dann bei einigen höheren Temperaturen und schließlich im unterkühlten Zustande gemessen.

Messungstemperatur	59.5°	65.0°	70.1°	70.7°	55.8°
Ablesungswinkel für die Linie C	49° 36'	50° 1'	50° 22'	50° 25'	49° 18'

Bei weiterer Abkühlung erstarrte die Schmelze bei 55° plötzlich zur 68°-Säure. Man mußte daher nochmals schmelzen und abkühlen. Hierbei gelang es, die Schmelze glatt bis auf 30° zu unterkühlen.

Isozimtsäure, Schmp. 42°.

Wird die eben erhaltene, auf 30° unterkühlte Schmelze mit 42°-Säure geimpft, so erstarrt sie zu Krystallen der Impfsäure. Sie wurde bei 42° geschmolzen, allmählich höher erwärmt und bei den folgenden Temperaturen gemessen.

Messungstemperatur	45.8°	50.7°	51.1°
Ablesungswinkel für die Linie C	48° 29'	48° 53'	48° 55'

¹⁾ B. 42, 3932 [1909].

²⁾ Die eben erstarrte 58°-Säure-Schmelze ist sehr empfindlich gegen Keime der 68°-Säure. Sind solche zugegen, so zehren sie in kurzer Zeit die 58°-Säure auf. Man erhält also wieder die 68°-Säure, die nun unter Wiederholung aller Operationen (Schmelzen, Unterkühlen, Impfen mit 58°-Säure) wieder in die 58°-Säure umzuwandeln ist.

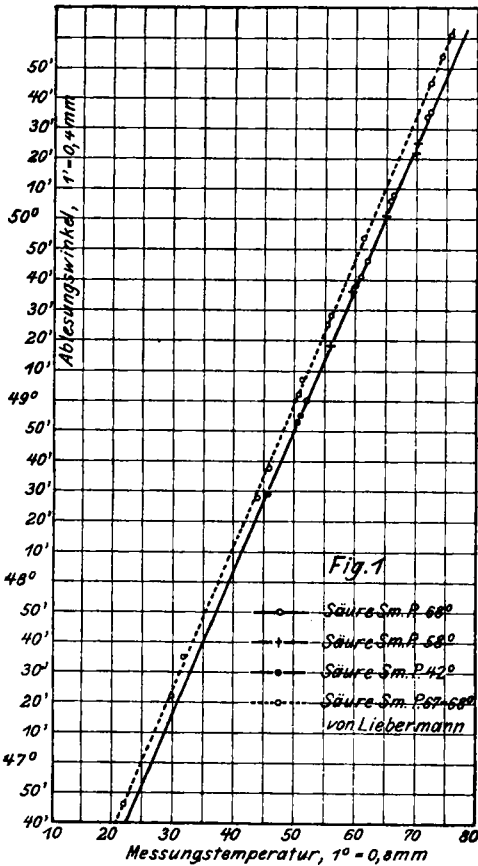


Fig. 1.

Zweite Versuchsreihe.

Allozimtsäure [68°-Säure]

(gewonnen aus einem Anilinsalze von C. Liebermann).

Die für diese Versuche verwandte Säure bereiteten wir aus einem Anilinsalze, das uns Hr. Geheimrat Liebermann freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Die Säure schmolz bei 67—68°, also nicht so scharf wie die vorher beschriebene. Wir haben die Schmelze in einem möglichst großen Temperaturbereich gemessen, ohne sie inzwischen, wie in der vorigen Versuchsreihe, durch Impfung in eine der beiden anderen Säuren überzuführen.

Nach dem letzten Versuche erstarrte die Schmelze plötzlich zur 68°-Säure. Um zu zeigen, daß wir wieder die Ausgangssäure vor uns hatten, wurde nochmals geschmolzen und die Schmelze kurz über dem Schmelzpunkt gemessen. Messungstemperatur 72.6°. Ablesungswinkel 50.35°.

Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, die Ablesungswinkel als Ordinaten und die zugehörigen Temperaturen als Abszissen, so erhält man eine Reihe von Punkten, die sich alle zu einer geradlinigen Kurve verbinden lassen (Fig. 1). Hieraus folgt, daß die Lichtrefraktion aller drei Säuren kontinuierlich und proportional mit der Temperatur sinkt, gerade so wie bei einer notorisch einheitlichen chemischen Verbindung.

Messungstemperatur	75.8°	77.3°	61.4°	56.2°	51.3°	50.8°
Ableswinkel für die Linie C	51° 1'	50° 54'	49° 54'	49° 28'	49° 7'	49° 2'

Nach der letzten Messung erstarrte die Schmelze, anscheinend durch bloße Erschütterung, vielleicht auch durch ungewollte Impfung zu der ursprünglichen 68°-Säure. Sie wurde daher nochmals geschmolzen und die Messungen, wie oben, wiederholt. Daß es diesmal gelang, die Schmelze bis auf 22.6° zu unterkühlen, ist einem besonders glücklichen Umstande zuzuschreiben.

Messungstemperatur	72.5°	55.8°	46.2°	44.6°	32.8°	30.1°	22.6°
Ableswinkel für die Linie C	50° 45'	49° 24'	48° 38'	48° 28'	47° 35'	47° 22'	46° 46'

Die aus diesen Werten konstruierte Kurve (auch in Fig. 1) ist ebenfalls eine gerade Linie, die allerdings nicht genau mit der ersten zusammenfällt, ihr aber doch auf der ganzen Strecke parallel läuft. Der Abstand der beiden Kurven ist sehr gering und jedenfalls bedingt durch die verschiedene Herkunft der Untersuchungsobjekte und durch eine geringe, der zuletzt untersuchten Säure anhaftende Beimengung.

Trotz dieser kleinen Unstimmigkeit folgt aus den Versuchsergebnissen, daß die Schmelzen der Allo- und Isozimtsäuren in einem Temperaturbereich von etwa 50° die gleiche Refraktion haben, und daß sie daher als optisch identisch zu bezeichnen sind.

358. Hans Stobbe: Umwandlungen der Allo- und Isozimtsäuren im Schmelzflusse und in kristalliner Form.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die Erfahrungen, die ich bei der Untersuchung der drei *m*-Nitrobenzal-desoxybenzoine¹⁾, an ihren Schmelzflüssen und bei ihren Umwandlungen in kristalliner Form gesammelt habe, waren die Veranlassung, auch die Allo- und die beiden Isozimtsäuren in gleicher Richtung zu studieren. Ich habe mich dabei teilweise einiger bisher nicht angewandter Hilfsmittel bedient, und glaube, daß gerade die auf diesen Wegen gewonnenen Resultate weitere Bestätigungen und mehrfache Ergänzungen der wertvollen Arbeiten von Liebermann²⁾, Biilmann³⁾, Erlenmeyer sen. und jun.⁴⁾, Paal⁵⁾ und Stoermer⁶⁾

¹⁾ A. 874, 257 [1910].

²⁾ B. 42, 1027, 4659 [1909]; 43, 411 [1910] und früher.

³⁾ B. 42, 182, 1443 [1909]; 43, 569 [1910].

⁴⁾ A. 287, 16 [1895]; spätere Zitate siehe bei Biilmann, B. 42, 184 [1909].

⁵⁾ In Gemeinschaft mit Hartmann, B. 42, 3930 [1909].

⁶⁾ B. 42, 4869 [1909].