

p-Brom-benzoesäure-hydrazid, Br. C₆H₄.CO.NH.NH₂.

Fein zerriebenes *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid (1.9 g) in 3 g auf 0° abgekühltes Hydrazinhydrat eingetragen, liefert Krystalle von *p*-Brom-benzoesäure-hydrazid, die nach dem Verdünnen mit wenig Wasser abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Das Hydrazid wird in feinen, bei 167° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig leicht löslichen Prismen erhalten. Ausbeute nahezu theoretisch.

0.1398 g Subst.: 0.1211 g AgBr. — C₇H₇O N₂ Br. Ber. Br 37.16. Gef. Br 36.72.

Aus dem Filtrat der zuerst erhaltenen Krystalle ließen sich durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 0.9 g *p*-Brom-benzoesäure gewinnen.

Ein Versuch mit 50-proz. wäßrigem Hydrazinhydrat führte zu dem gleichen Ergebnis; auch hierbei entsprach die Ausbeute an Hydrazid nahezu der Theorie.

81. K. v. Auwers und B. Ottens: Über die physikalischen Konstanten raumisomerer Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Dezember 1923.)

Systematische Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe¹⁾ und an Abkömmlingen des Cyclohexans²⁾ hatten zu der Erkenntnis geführt, daß mit dem Aneinanderrücken von Seitenketten oder sonstigen Substituenten Dichte und Brechungsindices wachsen, die Molekularrefraktion dagegen abnimmt, und diese Gesetzmäßigkeit zur Unterscheidung und Charakterisierung ortsisomerer Verbindungen dienen kann. Weiter wurden dann ähnliche, wenn auch meist schwächere, Unterschiede in den physikalischen Konstanten raumisomerer Körper aufgefunden³⁾, und es wurde im Hinblick auf die ersterwähnte Regelmäßigkeit die Vermutung ausgesprochen, daß die *cis*-Formen infolge der dichteren Lagerung ihrer Substituenten, ähnlich wie *ortho*- oder 1.2-Derivate, ihre Isomeren in Dichte und Brechungsindex übertreffen, im molekularen Brechungsvermögen aber hinter ihnen zurückbleiben würden.

In der Folge ist diese Hypothese besonders von Skita⁴⁾ bei seinen Arbeiten über hydrierte Verbindungen als Hilfsmittel für die Konfigurationsbestimmung benutzt worden, und auch von anderer Seite wurde Material beigebracht⁵⁾. In einer Anzahl von Fällen hat sich jener Satz allem Anschein nach bewährt, doch haben sich vereinzelt auch Widersprüche ergeben, und noch häufiger bleibt die Entscheidung fraglich, weil die Konfiguration der betreffenden Isomeren nicht zweifelsfrei festgestellt werden konnte.

Es erschien daher nötig, die Richtigkeit jener Hypothese an völlig einwandfreiem Material zu prüfen. Wir haben zu diesem Zweck zunächst die Äthylester der 3 Paare isomerer Hexahydro-phthalsäuren und der beiden Hexahydro-homophthalsäuren untersucht. Für gütige Überlassung und Herstellung von Präparaten dieser Säuren sind wir den HHrn. R. Willstätter in München und Dr. Rittler in Göttingen zu

¹⁾ Auwers, A. 419, 92 [1919]. ²⁾ A. 410, 287 [1915]; 420, 34 [1919].

³⁾ A. 420, 89 ff. [1919].

⁴⁾ B. 53, 1792 [1920], 55, 144 [1922], 56, 1014 [1923]; A. 427, 255 [1922], 431, 1 [1923]; Z. Ang. 34, 230 [1921].

⁵⁾ vergl. besonders Hückel, Stereoisomerie des Dekahydronaphthalins, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. in Göttingen, Math.-phys. Kl., 1923.

größtem Dank verpflichtet. Außerdem bestimmten wir die Konstanten der stereoisomeren *p*-Amino-*o*,*o*,*o*'-trimethyl-hexahydro-benzoesäure-äthylester, da auch die Konfiguration dieser beiden Säuren aus ihrer ungleichen Fähigkeit zur Lactambildung eindeutig hervorgeht.

Tabelle I: Ester von Cyclohexan-carbonsäuren.

nr.	Name	Sdp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma\beta-\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma\gamma-\Sigma\beta}$
I.	Hexahydro-phthalsäure- diäthylester	<i>cis</i> 133°(10'')	1.054	1.453	-0.10	-0.10	-2%	-4%
II.		<i>trans</i> 135°(11'')	1.040	1.450	+0.10	+0.10	±0%	-2%
III.	Hexahydro-isophthalsäure- diäthylester	<i>cis</i> 142°(11'')	1.045	1.452	+0.05	+0.05	-1%	-3%
IV.		<i>trans</i> 142°(12'')	1.047	1.453	+0.07	+0.07	+2%	—
V.	Hexahydro-terephthalsäure- diäthylester	<i>cis</i> 151°(13')	1.015 ⁶⁾	1.436 ⁶⁾	±0.00	±0.00	+1%	—
VI.		<i>trans</i> —	—	1.011 ⁶⁾	1.434 ⁶⁾	+0.02	+0.02	-1%
VII.	Hexahydro-homophthal- säure-diäthylester	<i>cis</i> 273°	1.040	1.454	-0.12	-0.12	-2%	-4%
VIII.		<i>trans</i> 275°	1.038	1.453	-0.11	-0.10	±0%	-6%
IX.	<i>p</i> -Amino-trimethyl-hexa- hydro-benzoesäure- äthylester	<i>cis</i> 127°(11'')	0.990	1.475	+0.06	+0.10	+13% ⁷⁾	+14% ⁷⁾
X.		<i>trans</i> 127°(11'')	0.980	1.473	+0.23	+0.24	+3%	+2%

Sieht man von den mit größerer Unsicherheit behafteten und wenig charakteristischen Dispersionswerten ab, so folgen von den 5 untersuchten Körperpaaren 4 der Regel, allerdings mit ungleicher Deutlichkeit. Bei den Hexahydro-phthalsäure-estern und den Estern der Aminosäuren sind die Unterschiede in den Konstanten — mit Ausnahme der Siedepunkte — so groß, daß man den Einfluß der räumlichen Lagerung nicht übersehen kann. Bei den Estern der hydrierten Tere- und Homophthalsäuren liegen dagegen die Werte so dicht beisammen, daß die Differenzen praktisch nahezu bedeutungslos werden. Ähnlich steht es bei den Derivaten der Isophthalsäure, nur daß bei ihnen eine leichte Verschiebung der Verhältnisse in das Gegenteil stattgefunden hat, denn spez. Gewicht und Brechungsindex der *trans*-Verbindung sind um ein geringes höher als bei dem *cis*-Isomeren, während die Molrefraktionen innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Auch die von Skita⁸⁾ beobachteten Abweichungen von der Regel finden sich bemerkenswerterweise bei 1,3-Derivaten, so daß der Anschein erweckt wird, daß diese Substanzen vielleicht in gewisser Hinsicht eine Sonderstellung einnehmen, ähnlich wie die *meta*-Verbindungen unter den Benzolderivaten. Sollten weitere Untersuchungen dies bestätigen, so würde die Ursache der Erscheinung in erster Linie naturgemäß im räumlichen Bau dieser Körper zu suchen sein. Nun sind bekanntlich in neuerer Zeit beachtenswerte Gründe dafür erbracht worden, daß die ringbildenden Atome gewisser mono- und polycyclischer Verbindungen nicht in einer, sondern in mehreren Ebenen angeordnet sind. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese Vorstellungen auch eine Erklärung für jene vorläufig als Anomalie zu betrachtende Erscheinung liefern werden; jedenfalls wird es der Mühe wert sein, diesen Gedanken experimentell weiter zu verfolgen.

⁶⁾ $d_4^{61.4}$ und $n_{\text{He}}^{61.4}$. — Alle bei höherer Temperatur erhaltenen Werte sind in dieser und den folgenden Tabellen durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

⁷⁾ Diese Werte erscheinen auffallend hoch, jedoch liegen Ablesefehler nicht vor.

⁸⁾ A. 431, 1, [1923]. B. 56, 1015 [1923].

Für die Praxis ergibt sich aus dem Befund, daß bei *meta*- oder 1,3-Derivaten die physikalischen Konstanten vorläufig kein zuverlässiges Hilfsmittel für die Konfigurationsbestimmung abgeben. Daß sie auch in den anderen Reihen nur mit Vorsicht zu verwenden sind, braucht kaum besonders betont zu werden. Wie verwickelt beispielsweise bei Äthylen-Derivaten die Verhältnisse in dieser Hinsicht liegen, wurde bereits an den Estern von Zimtsäuren und den Säuren der Acrylsäure-Reihe gezeigt⁹⁾.

Um in einer anderen Körpergruppe die Anwendbarkeit der Methode für die Lösung von Konfigurationsproblemen zu prüfen, hatten wir eine eingehendere Untersuchung der stereoisomeren Trithio-aldehyde geplant. Leider stießen wir hier auf Schwierigkeiten, denn die hohen Schmelzpunkte der meisten dieser Substanzen schließen ihre Untersuchung in homogenem Zustand mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln aus, und ihre Löslichkeit in Chinolin ist in der Regel so gering, daß die für genaue Bestimmungen erforderliche Konzentration nicht erreicht werden kann.

Wir haben daher nur die beiden Formen des Trithio-acetaldehyds in Chinolin untersucht und daneben das Trithio-aceton in homogenem Zustand und in Chinolin, um sicher zu sein, daß Chinolin als spektrochemisches Lösungsmittel für diese Körperklasse zulässig ist.

Tabelle II: Trithioderivate und Butendiole.

Name	Schmp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	Bemerkunge
trithio-aceton	22°	1.068 1.078	1.542 1.546	+ 0.08 + 0.14	+ 0.10 + 0.15	+ 3 % + 7 %	— —	homogen in Chinolin
<i>s</i> -Trithio-acetaldehyd	101°	1.178	1.589	- 0.14	- 0.13	- 1 %	+ 1 %	» »
<i>ans</i> - »	126°	1.150	1.574	- 0.05	- 0.04	- 3 %	+ 1 %	» »
<i>s</i> -Tetramethyl-buten- diol	76°	d_4^{99} 0.869	n_{He}^{99} 1.423	+ 0.33	+ 0.32	+ 4 %	—	bei 98.9°
<i>ms</i> -Tetramethyl-buten- diol	69°	0.864	1.422	+ 0.44	+ 0.46	+ 6 %	—	» 99.2°

Die beiden Beobachtungsreihen am Trithio-aceton zeigen die Brauchbarkeit des Chinolins; daß die aus den Beobachtungen an der Lösung abgeleiteten Werte für d_4^{20} und n_{He}^{20} nicht genau mit den Konstanten der homogenen Substanz übereinstimmen, ist in der Unsicherheit dieses Verfahrens begründet. Diese ist aber nicht so groß, daß irgend ein Zweifel darüber aufkommen könnte, ob das für die beiden Trithio-acetaldehyde gefundene Verhältnis ihrer Konstanten richtig sei. Die Unterschiede sind in diesem Fall so groß, daß man ohne Bedenken im Sinne der üblichen Auffassung das labile α -Derivat vom Schmp. 101° als die *cis*-Form, das Isomere vom Schmp. 126° als die *trans*-Form ansehen kann. Der starke Einfluß, den ersichtlich die dichtere oder weniger dichte Lagerung der Methylgruppen auf spez. Gewicht und Brechungsindex ausübt, ist bemerkenswert und steht vollkommen im Einklang mit den Beobachtungen am Hexahydro-durol¹⁰⁾; auch für die Isomeren der homologen Acrylsäuren wurde diese Erscheinung nachgewiesen¹¹⁾.

⁹⁾ Auwers und Schmellenkamp, B. 54, 524 [1921]. Auwers und Wissebach, B. 56, 724 [1923]. Auwers, A. 432, 94 [1923].

¹⁰⁾ Auwers, A. 420, 91 [1919].

¹¹⁾ Auwers und Wissebach, B. 56, 725 [1923].

In der Molrefraktion der beiden Trithio-aldehyde ist der Unterschied weniger deutlich, liegt aber im richtigen Sinn. Die Moldispersion ist wieder nicht verwertbar.

Während unserer Untersuchungen erschien eine interessante Arbeit von Salkind¹³⁾ über raumisomere Tetramethyl-butendiole, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Da der Autor glaubte, aus der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der die beiden Glykole Wasser abspalten, einen Schluß auf ihre Konfiguration ziehen zu dürfen, lag für uns der Wunsch nahe, die Richtigkeit seiner Folgerung physikochemisch prüfen zu können. Wir danken Hrn. Salkind verbindlichst dafür, daß er uns dies durch gefällige Überlassung von Proben der beiden Körper ermöglicht hat. Die in Tabelle II verzeichneten Konstanten der Isomeren weichen zwar nur wenig voneinander ab, sprechen aber dafür, daß die leichter Wasser abspaltende Substanz vom Schmp. 76° tatsächlich, wie Salkind annahm, die *cis*-Form darstellt. Diese Bestätigung ist nicht überflüssig, da die Schmelzpunkts- und Löslichkeits-Verhältnisse der Isomeren zu der umgekehrten Auffassung besser passen würden.

Bekanntlich hat man häufig stereoisomere Dicarbonsäuren der Fettreihe vom Typus der α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure mit der Fumar- und Maleinsäure oder den hydrierten Phthalsäuren verglichen. Um festzustellen, ob die physikalischen Konstanten derartiger Verbindungen einen Anhalt dafür bieten, daß die Carboxylgruppen in ihren Molekülen trotz der Abwesenheit von Doppelbindungen in einer bestimmten gegenseitigen Lage festgehalten werden, haben wir uns mit den Estern einiger dieser Säuren beschäftigt. Zugleich haben wir auch die Ester anderer methylierter Bernsteinsäuren untersucht, da man bekanntlich die verschiedene Neigung der Anhydridbildung bei diesen Säuren gleichfalls mit der Lage ihrer Carboxylgruppen in Zusammenhang gebracht hat.

Tabelle III: Ester von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren.

Diäthylester der:	Sdp. ¹³⁾	d_4^{20}	n_{D}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \dots$
Bernsteinsäure ¹⁴⁾	217°	1.041	1.420	-0.06	-0.06	-2 ‰	-5 ‰
Brenzweinsäure ¹⁵⁾	218°	1.011	1.419	-0.02	-0.02	-3 ‰	-4 ‰
mal. symm. Dimethyl-bernsteinsäure ¹⁶⁾	221°	0.996	1.423	± 0.00	-0.00	-3 ‰	-3 ‰
fum. „ „ „ „ „ ¹⁷⁾	220°	0.995	1.421	-0.06	-0.06	-3 ‰	-4 ‰
symm. Dimethyl-bernsteinsäure ¹⁸⁾	218°	0.993	1.421	-0.01	-0.02	-3 ‰	-4 ‰
Trimethyl-bernsteinsäure	226°	0.993	1.427	-0.16	-0.16	-3 ‰	-4 ‰
Tetramethyl-bernsteinsäure	219°	0.995	1.436	-0.20	-0.19	-2 ‰	-3 ‰
mal. symm. Dimethyl-glutarsäure	231°	0.980	1.423	-0.07	-0.06	-3 ‰	-3 ‰
fum. „ „ „ „ „	231°	0.977	1.422	-0.02	-0.02	-3 ‰	-4 ‰

13) B. 56, 187 [1923].

13) Es sind z. T. die Angaben aus der Literatur eingesetzt worden.

14) Eykman, R. 12, 276 [1893]: $d_4^{20} = 1.039$. — Brühl, J. nr. [2] 50, 140 [1894]: $d_4^{20} = 1.044$; $n_{\text{D}}^{20} = 1.420$.

15) Brühl, J. pr. [2] 47, 277 [1893]: $d_4^{20} = 1.012$; $n_{\text{D}}^{20} = 1.419$.

16) Zelinsky, B. 22, 651 [1889]: $d_4^{20} = 1.004$.

17) Zelinsky, a. a. O.: $d_4^{20} = 0.995$.

18) Levi und Engländer: $d_4^{20} = 0.994$.

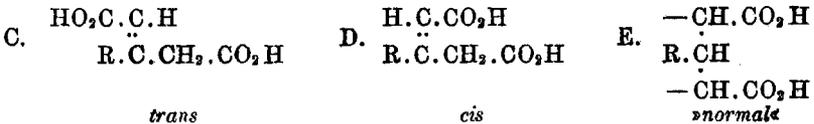
Die beiden Paare stereoisomerer Ester weisen ähnlich geringe, praktisch kaum verwertbare Unterschiede ihrer Konstanten auf, wie die hydrierten Tere- und Homo-phthalsäure-ester, und das Verhältnis der Zahlen entspricht im allgemeinen der gebräuchlichen Bezeichnung der Isomeren. Nach dem, was oben über den Einfluß der Lagerung von Methylgruppen bemerkt wurde, muß man jedoch die etwas höheren Werte für Dichte und Brechungsindex beispielsweise des *mal.* Dimethyl-bernsteinsäure-esters A gegenüber der *lum.* Form B:



wohl mehr auf Rechnung der Nachbarschaft der beiden Methyl- als auf die größere Annäherung der beiden Gruppen CO_2R zurückführen.

Weiter tritt bei den dreifach und vierfach methylierten Estern die bekannte Erscheinung auf, daß Anhäufung von Methylgruppen zu Depressionen des spez. Brechungsvermögens führt.

Zum Schluß seien noch Beobachtungen an den Estern paarweise isomerer Alkyl-glutaconsäuren mitgeteilt: Über die Natur der bei alkylierten Glutaconsäuren auftretenden Isomerie-Erscheinungen sind die beiden Hauptbearbeiter dieses Gebietes, Feist und Thorpe, verschiedener Ansicht. Nach Feist handelt es sich bei diesen Verbindungen um gewöhnliche geometrische Isomerie im Sinne der Schemata C und D, während Thorpe in den von Feist als *trans*-Formen aufgefaßten »normalen« Isomeren Körper mit 2 freien Valenzen, die nach der Formel E gebaut sein sollen, erblickt.



Auf die Gründe, die von beiden Forschern für und gegen diese Formeln beigebracht worden sind¹⁹⁾, kann hier nicht eingegangen werden; auch haben wir uns lediglich mit der spektrochemischen Seite des Problems befaßt. Gelegenheit hierzu wurde uns von Hrn. Feist geboten, dem wir für eine Reihe von Präparaten solcher Säuren und ihrer Ester zu bestem Dank verpflichtet sind.

Tabelle IV: Ester von Glutaconsäuren.

Name	Formel ²⁰⁾	Modifik. ²⁰⁾	Sdp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_{\beta-\Sigma_\alpha}$	$E \Sigma_\gamma$
1-Methyl-glutaconsäure-diäthylester	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$	<i>cis</i>	131°(19'')	1.034	1.452	+ 0.48	+ 0.50	+ 19 %	+ 20
	$\text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$	<i>trans</i>	127°(12'')	1.034	1.452	+ 0.47	+ 0.49	+ 19 %	+ 20
2,3-Dimethyl-glutaconsäure-diäthylester	$\text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$	<i>cis</i>	128°(13'')	1.024	1.454	+ 0.32	+ 0.34	+ 17 %	+ 18
	$\text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$	<i>trans</i>	125°(12'')	1.031	1.454	+ 0.20	+ 0.21	+ 17 %	+ 17
1-Methyl- α -äthyl-glutaconsäure-diäthylester	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$	<i>cis</i>	127°(12'')	1.019	1.455	+ 0.11	+ 0.14	+ 22 %	+ 23
	$\text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$	<i>trans</i>	139°(18'')	1.014	1.453	+ 0.12	+ 0.15	+ 17 %	+ 18

¹⁹⁾ vergl. z. B. Feist, A. 428, 25, [1921].

²⁰⁾ Es sind die Feistschen Formeln und Bezeichnungen gewählt worden.

Tabelle V: Beobachtungsmaterial.

r.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t°	d ₄ ^t	n _D ^t	n _{He} ^t
I. Ester von Cyclohexan-carbonsäuren							
a	Hexahydro-phthalsäure- -diäthylester	<i>cis</i> C ₁₂ H ₂₀ O ₂ 'O ₂ "	228.16	18.9	1.0595	1.45296	1.4554
		<i>cis</i> »	»	16.8	1.0570	1.45207	1.4545
b	»	<i>trans</i> »	»	14.75	1.0446	1.44981	1.4524
	»	<i>trans</i> »	»	14.4	1.0449	1.44996	1.4523
a	Hexahydro-isophthalsäure- -diäthylester	<i>cis</i> »	»	14.1	1.0505	1.45176	1.4541
b	»	<i>trans</i> »	»	20.6	1.0485	1.45059	1.4529
	»	<i>trans</i> »	»	21.2	1.0444	1.44978	1.4522
a	Hexahydro-terephthalsäure- -diäthylester	<i>cis</i> »	»	20.6	1.0516	1.44978	1.4522
	»	<i>cis</i> »	»	66.7	1.0132	1.43249	1.4316
b	»	<i>trans</i> »	»	64.4	1.0105	1.43157	1.4336
a	Hexahydro-homophthalsäure- -diäthylester	<i>cis</i> C ₁₂ H ₂₂ O ₂ 'O ₂ "	242.18	21.1	1.0394	1.45129	1.4536
b	»	<i>trans</i> »	»	21.2	1.0369	1.45039	1.4528
a	<i>p</i> -Amino- <i>o, o, o'</i> -trimethyl-hexa- hydro-benzoesäure-äthylester	<i>cis</i> C ₁₂ H ₂₂ O ₂ 'O ₂ " + N ¹	213.20	21.1	0.9888	1.47188	1.4749
b	»	<i>trans</i> »	»	21.1	0.9789	1.46938	1.4721
II. Ester von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren							
	Bernsteinsäure-diäthylester	C ₈ H ₁₄ O ₂ 'O ₂ "	174.11	15.5	1.0454	1.42013	1.4222
	Brenzweinsäure-diäthylester	C ₉ H ₁₆ O ₂ 'O ₂ "	188.13	19.8	1.0110	1.41717	1.4193
	<i>mal. symm.</i> Dimethyl-bernsteinsäure- diäthylester	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ 'O ₂ "	202.14	14.3	1.0015	1.42355	1.4256
	<i>fum. symm.</i> Dimethyl-bernsteinsäure- diäthylester	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ 'O ₂ "	202.14	14.9	1.0000	1.42157	1.4237
	<i>asymm.</i> Dimethyl-bernsteinsäure- diäthylester	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ 'O ₂ "	202.14	14.0	0.9988	1.42194	1.4240
	Trimethyl-bernsteinsäure-diäthylester	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ 'O ₂ "	216.16	16.7	0.9956	1.42659	1.4289
	Tetramethyl- »	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ 'O ₂ "	230.18	22.7	0.9928	1.43246	1.4348
	<i>mal. symm.</i> Dimethyl-glutarsäure- diäthylester	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ 'O ₂ "	216.16	17.0	0.9824	1.42195	1.4241
	<i>fum. symm.</i> Dimethyl-glutarsäure- diäthylester	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ 'O ₂ "	216.16	15.9	0.9807	1.42185	1.4240

In der Tabelle auf S. 441 sind die wichtigsten Konstanten der von uns untersuchten Ester zusammengestellt.

Wie man sieht, stimmen die paarweise isomeren Ester in ihren Konstanten weitgehend überein. Merkwürdige Verschiedenheiten ergaben sich nur bei den beiden Dimethylverbindungen, jedoch sind diese, wie aus den Untersuchungen Feists hervorgeht, lediglich dadurch bedingt, daß der Ester der *cis*-Säure etwas von dem Strukturisomeren der Formel CO₂C₂H₅·C(CH₃)₂·C(CH₃):CH·CO₂C₂H₅ enthielt, dessen konjugiertes System eine zentrale Störung weniger besitzt, infolgedessen stärker exaltierend wirkt. Aus dem gleichen Grunde weisen die beiden Monomethylderivate größere Überschüsse im Brechungsvermögen auf als die Ester der anderen Säurepaare.

Die spektrochemischen Daten sind mit Feists Auffassung von der Isomerie der äthylierten Glutaconsäuren durchaus vereinbar, denn es ist seinerzeit darauf hingewiesen worden, daß nur die einfachsten stereoisomeren Säuren und Ester der Acrylsäure-Reihe sich in ihren spektrochemischen Konstanten deutlich voneinander unterscheiden, während sich schon bei mäßig kompliziert gebauten Homologen und Substitutionsprodukten die Unterschiede verwischen. Wie geringfügig die Verschiedenheiten

Tabelle V: Beobachtungsmaterial.

n_D^t	n_D^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
I. Ester von Cyclohexan-carbonsäuren													
1.46090	1.46550	58.46	58.20	58.72	58.47	0.89	0.88	1.45	1.89	- 0.26	- 0.25	- 0.01	- 0.06
1.45992	1.46460	»	58.24	»	58.51	»	0.87	»	1.39	- 0.22	- 0.21	- 0.02	- 0.06 ²¹⁾
1.45771	1.46248	»	58.68	»	58.97	»	0.89	»	1.42	+ 0.22	+ 0.25	\pm 0.00	- 0.03
1.45791	1.46268	»	58.68	»	58.94	»	0.89	»	1.42	+ 0.22	+ 0.22	\pm 0.00	- 0.03 ²¹⁾
1.45970	1.46481	»	58.57	»	58.83	»	0.88	»	1.40	+ 0.11	+ 0.11	- 0.01	- 0.05
1.45868	—	»	58.55	»	58.81	»	0.90	»	—	+ 0.09	+ 0.09	+ 0.01	—
1.45789	—	»	58.68	»	58.96	»	0.92	»	—	+ 0.22	+ 0.24	+ 0.03	—
1.45769	1.46287	»	58.28	»	58.56	»	0.89	»	1.41	- 0.18	- 0.16	\pm 0.00	- 0.04
1.44011	—	»	58.46	»	58.72	»	0.90	»	—	\pm 0.00	\pm 0.00	+ 0.01	- ²¹⁾
1.43902	—	»	58.51	»	58.76	»	0.88	»	—	+ 0.05	+ 0.04	- 0.01	—
1.45913	1.46386	68.06	62.77	63.34	63.05	0.96	0.94	1.57	1.51	- 0.29	- 0.29	- 0.02	- 0.06
1.45833	1.46277	»	62.81	»	63.11	»	0.96	»	1.49	- 0.25	- 0.23	\pm 0.00	- 0.08
1.48167	1.48776	60.22	60.36	60.49	60.70	0.95	1.07	1.53	1.74	+ 0.14	+ 0.21	+ 0.12	+ 0.21
1.47823	1.48856	»	60.70	»	61.01	»	0.98	»	1.56	+ 0.48	+ 0.52	+ 0.03	+ 0.03
II. Ester von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren													
1.42738	1.43160	42.26	42.16	42.45	42.35	0.65	0.64	1.05	1.00	- 0.10	- 0.10	- 0.01	- 0.05
1.42434	1.42857	46.85	46.81	47.07	47.03	0.73	0.71	1.17	1.12	- 0.04	- 0.04	- 0.02	- 0.05
1.43084	1.43515	51.45	51.45	51.69	51.68	0.80	0.78	1.28	1.24	\pm 0.00	- 0.01	- 0.02	- 0.04
1.42887	1.43312	51.45	51.32	51.69	51.56	0.80	0.78	1.28	1.23	- 0.13	- 0.13	- 0.02	- 0.05
1.42925	1.43343	51.45	51.42	51.69	51.65	0.80	0.78	1.28	1.24	- 0.03	- 0.04	- 0.02	- 0.04
1.43402	1.43840	56.05	55.70	56.30	55.96	0.87	0.84	1.39	1.34	- 0.35	- 0.34	- 0.03	- 0.05
1.44001	1.44450	60.65	60.19	60.92	60.48	0.94	0.92	1.51	1.46	- 0.46	- 0.44	- 0.02	- 0.05
1.42917	1.43342	56.05	55.89	56.30	56.17	0.87	0.84	1.39	1.35	- 0.16	- 0.15	- 0.03	- 0.04
1.42912	1.43346	56.05	56.00	56.30	56.25	0.87	0.84	1.39	1.34	- 0.05	- 0.05	- 0.03	- 0.05

in den spez. Exaltationen raumisomerer Cyclohexan-carbonsäure-ester und anderer Verbindungen sind, daß sie sogar ganz verschwinden können, wurde in dieser Arbeit gezeigt. Es ist also nicht im geringsten auffällig, sondern war bis zu einem gewissen Grade zu erwarten, daß auch raumisomere Glutaconsäure-ester diesen Beispielen folgen würden.

Nicht das Gleiche läßt sich behaupten, wenn man die Thorpesche Anschauung an der Hand des optischen Befundes prüft. Von Verbindungen mit 2 vollkommen ungesättigten Valenzen sollte man ein anderes optisches Verhalten erwarten als von Isomeren, in denen durch Bildung einer Doppelbindung eine partielle Absättigung jener Affinitäten stattgefunden hat, und zwar sollten nach Analogien jene Substanzen durch höhere Exaltationen ausgezeichnet sein. Wenn man die Fülle der oft überraschend feinen gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Struktur und spektrochemischem Verhalten bedenkt, wird man es zum mindesten als unwahrscheinlich bezeichnen, daß Isomere, die in ihrem Bau eine so starke Verschiedenheit besitzen sollen, sich in ihren physikalischen Konstanten so gut wie gar

²¹⁾ Aus dem Silbersalz.

Tabelle V: Beobachtungsmaterial.

fr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t ₀	d ₄ ^t	n _D ^t	n _{He} ^t
III. Ester von Glutaconsäuren							
	<i>cis</i> -β-Methyl-glutaconsäure-diäthylester	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ 'O ₂ '	200.13	21.2	1.0332	1.44858	1.45167
	»			20.9	1.0326	1.44878	1.45187
	»			19.6	1.0352	1.44918	1.45247
	<i>trans</i> -β-Methyl-glutaconsäure-diäthylester	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ 'O ₂ '	200.13	21.1	1.0330	1.44828	1.45147
	<i>cis</i> -α,β-Dimethyl- »	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ 'O ₂ '	214.14	20.3	1.0241	1.45039	1.45347
	<i>trans</i> -α,β- »	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ 'O ₂ '	214.14	19.3	1.0320	1.45079	1.45387
				19.7	1.0304	1.45218	1.45537
	<i>cis</i> -β-Methyl-α-äthyl-glutaconsäure-diäthylester	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ 'O ₂ '	228.16	20.9	1.0182	1.45168	1.4548
	<i>trans</i> -β-Methyl-α-äthyl-glutaconsäure-diäthylester	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ 'O ₂ '	228.16	19.9	1.0143	1.44984	1.45297

IV. Trithioderivate und Butendiole

	Proz.-Gehalt						
Trithio-aceton	100	C ₉ H ₁₈ S ₃ '	222.35	23.5	1.0647	1.53634	1.54027
				25.9	1.0625	1.53573	1.53957
	44.037			16.1	1.0886	1.58633	1.59237
	50.071			15.5	1.0874	1.58244	1.58827
Chinolin	100			16.1	1.0973	1.61949	1.62767
»	100			15.4	1.0977	1.62105	1.62917
α-Trithio-acetaldehyd	10.569	C ₆ H ₁₂ S ₃ '	180.31	16.2	1.1061	1.61659	1.62437
Chinolin	100			16.0	1.0976	1.62020	1.62837
β-Trithio-acetaldehyd	10.825	C ₆ H ₁₂ S ₃ '	180.31	15.0	1.1045	1.61569	1.62337
Chinolin	100			15.2	1.0982	1.62086	1.62897
<i>cis</i> -Tetramethyl-butendiol	100	C ₈ H ₁₆ O ₂ '	144.13	98.9	0.8693	1.42026	1.42257
<i>trans</i> - »	100	C ₈ H ₁₆ O ₂ '	144.13	99.2	0.8634	1.41875	1.42167

nicht unterscheiden. Noch weniger verständlich wäre es aber, wenn der Eintritt von Alkylen in die nach Thorpe so verschieden gebauten Moleküle der β-Methyl-glutaconsäure-ester die gleichen Veränderungen im spez. Brechungsvermögen hervorrufen sollte, die sich in den Zahlen der Tabelle IV widerspiegeln.

Wenn auch die spektrochemischen Daten in diesem Fall keine unbedingte Beweiskraft für sich in Anspruch nehmen können, so sprechen sie doch mit unverkennbarer Deutlichkeit zugunsten der von Feist vertretenen Auffassung. Bemerkt sei noch, daß wir dem, was Feist über die anziehende Wirkung von Alkylen auf Doppelbindungen ausführt, im wesentlichen zustimmen, denn die gleiche Erscheinung wurde auch in anderen Fällen wiederholt beobachtet ^{21a)}.

Beschreibung der Versuche.

Die Diäthylester der hydrierten Phthalsäuren und Homophthalsäuren wurden sämtlich durch mehrstündiges Erhitzen der chemisch reinen Säuren mit absol. Alkohol und Schwefelsäure gewonnen. Einige Kontrollpräparate stellte man aus den Silbersalzen und Jodäthyl dar. Alle Rohprodukte wurden in ätherischer Lösung durch Schütteln mit Soda-lösung von etwa beigemengten Säureresten befreit, getrocknet und im Vakuum rektifiziert. Durch Rückverseifung kleiner Proben wurde festgestellt, daß bei der Veresterung keine Umlagerung stattgefunden hatte.

^{21a)} vergl. z. B. Auwers, B. 56, 1180 [1923].

Tabelle V: Beobachtungsmaterial:

n_D^t	n_D^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
III. Ester von Glutaconsäuren													
1.45918	1.46562	50.95	51.91	51.22	52.22	0.89	1.06	1.42	1.70	+ 0.96	+ 1.00	+ 0.17	+ 0.28 ²⁹⁾
1.45933	1.46583		51.96		52.27		1.06		1.70	+ 1.01	+ 1.05	+ 0.17	+ 0.28 ²⁹⁾
1.45993	1.46643		51.87		52.20		1.07		1.72	+ 0.92	+ 0.98	+ 0.18	+ 0.30 ²⁹⁾
1.45883	1.46538	50.95	51.89	51.22	52.21	0.89	1.06	1.42	1.71	+ 0.94	+ 0.99	+ 0.17	+ 0.29
1.46036	1.46731	55.55	56.24	55.84	56.57	0.96	1.12	1.54	1.81	+ 0.69	+ 0.73	+ 0.16	+ 0.27
1.46126	1.46771	55.55	55.85	55.84	56.17	0.96	1.12	1.54	1.80	+ 0.80	+ 0.83	+ 0.16	+ 0.26 ²⁹⁾
1.46261	1.46883		56.08		56.42		1.12		1.78	+ 0.53	+ 0.58	+ 0.16	+ 0.24 ²⁹⁾
1.46256	1.46929	60.15	60.41	60.45	60.78	1.03	1.26	1.65	2.03	+ 0.26	+ 0.33	+ 0.23	+ 0.38
1.46017	1.46658	60.15	60.43	60.45	60.79	1.03	1.20	1.65	1.95	+ 0.28	+ 0.34	+ 0.17	+ 0.30

IV. Trithioderivate und Butendiole

1.54970	—	65.01	65.15	65.36	65.56	1.31	1.85	2.17	—	+ 0.14	+ 0.19	+ 0.04	—
1.54897	—		65.23		65.61		1.83		—	+ 0.22	+ 0.25	+ 0.02	—
1.60963	—		65.34		65.70		1.39		—	+ 0.32	+ 0.34	+ 0.08	—
1.60478	—		65.32		65.69		1.41		—	+ 0.31	+ 0.33	+ 0.10	—
1.65045	—												
1.65215	—												
1.64621	1.66600	51.22	50.97	51.51	51.28	1.10	1.09	1.83	1.84	- 0.25	- 0.23	- 0.01	+ 0.01
1.65128	1.67225												
1.64524	1.66512	51.22	51.12	51.51	51.44	1.10	1.07	1.83	1.85	- 0.10	- 0.07	- 0.03	+ 0.02
1.65188	1.67305												
1.42884	—	41.51	41.98	41.72	42.18	0.72	0.75	1.14	—	+ 0.47	+ 0.46	+ 0.03	—
1.42747	—	41.51	42.14	41.72	42.39	0.72	0.76	1.14	—	+ 0.63	+ 0.67	+ 0.04	—

Die folgenden Analysen sind in der gleichen Reihenfolge angeordnet wie die Ester in Tabelle I.

0.1190 g Sbst. I: 0.2758 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.2007 g Sbst. II: 0.4642 g CO₂, 0.1603 g H₂O. — 0.0792 g Sbst. III: 0.1822 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.0630 g Sbst. IV: 0.1459 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1264 g Sbst. V: 0.2928 g CO₂, 0.1022 g H₂O. — 0.1012 g Sbst. VI: 0.2340 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.0800 g Sbst. VII: 0.1895 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.1198 g Sbst. VIII: 0.2822 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₄. Ber. C 63.1, H 8.8. Gef. C 63.2, 63.1, 62.8, 63.2, 63.2, 63.1, H 8.7, 8.9, 8.9, 8.8, 9.0, 8.8.

C₁₃H₂₂O₄. Ber. C 64.4, H 9.2. Gef. C 64.6, 64.2, H 9.3, 9.0.

Fast alle diese Ester sind farblose, angenehm riechende Öle; nur der Diäthylester der *trans*-Hexahydro-terephthalsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt bei 43—44°. Glänzende, flache Nadeln; leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

Die gleichfalls noch nicht beschriebenen Diäthylester der beiden α, α' -Dimethyl-glutarsäuren (I u. II) und der Trimethyl-bernsteinsäure (III) erhielt man durch Veresterung der Säuren mit Alkohol und Schwefelsäure. Auch diese Substanzen sind farblose Öle von angenehmen Geruch.

0.0762 g Sbst. I (*cis*): 0.1709 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1821 g Sbst. (*trans*): 0.4098 g CO₂, 0.1494 g H₂O. — 0.0588 g Sbst. III: 0.1320 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄. Ber. C 61.1, H 9.3. Gef. C 61.1, 61.4, 61.2, H 9.5, 9.2, 9.6.

²⁹⁾ Präparat von Hrn. Feist. ³⁰⁾ Aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure.

²⁴⁾ Aus dem Silbersalz und Jodäthyl. ²⁵⁾ Präparat von Hrn. Feist.

²⁶⁾ Aus dem Silbersalz und Jodäthyl.

Ein Präparat des Tetramethyl-bernsteinsäure-diäthylesters, das auf dem gleichen Wege gewonnen war, erwies sich als anhydrid-haltig; man stellte daher diese Verbindung über das Silbersalz dar.

Die übrigen Substanzen wurden, soweit nicht fertige Präparate zur Verfügung standen, nach bekannten Vorschriften bereitet.

Das gesamte Beobachtungsmaterial ist in der Tabelle V (S. 442/3 und 444/5) enthalten.

Marburg, Chemisches Institut.

82. K. v. Auwers und B. Ottens: Über die Konfiguration raumisomerer Oxime und die Struktur von Oxim-*N*-Äthern und *aci*-Nitroderivaten.

(Eingegangen am 6. Dezember 1923.)

Die Ergebnisse der voranstehenden Arbeit boten einige Aussicht darauf, daß es möglich sein werde, mit Hilfe der Spektrochemie zur Klärung gewisser Probleme aus der Chemie der Oxime etwas beizutragen.

Oxime.

Schon Brühl hat sich mit den optischen Eigenschaften dieser Körper beschäftigt. Erstens ermittelte er¹⁾ — wie auch Trapezonzjanz²⁾ — die Atomrefraktionen für $C=N-O$ und zweitens verglich er³⁾ die Mol-Refraktion und -Dispersion zweier Paare von Oximen, deren Isomerie nach der üblichen Anschauung auf verschiedenem räumlichen Bau ihrer Moleküle beruhte. Brühl zog aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß stereoisomere Oxime »isosppektrisch« seien, d. h. innerhalb der Fehlergrenzen gleiches Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen. Der Wert seiner Untersuchung wird indessen dadurch beeinträchtigt, daß er nur mit Lösungen arbeitete, ohne Kontrollversuche an homogenen Schmelzen anzustellen; es blieb also fraglich, wie weit die von ihm vernachlässigten, zwar kleinen, aber deutlichen Unterschiede in den Mol-Refraktionen und -Dispersionen der isomeren Verbindungen durch die Unsicherheit der Methode bedingt waren, oder diesen Körpern eigentümlich sind.

Es galt zunächst an einem etwas umfangreicheren und zuverlässigeren Beobachtungsmaterial die Frage zu entscheiden, ob raumisomere Oxime und deren Derivate tatsächlich isosppektrisch sind. Wir haben zu diesem Zweck die in der folgenden Tabelle verzeichneten Substanzen untersucht. Die Formulierung der einzelnen Verbindungen ist so gewählt, wie sie sich aus der später folgenden Erörterung der Versuchsdaten als wahrscheinlich ergibt.

Es fragt sich zunächst, ob die gefundenen $E\Sigma$ -Werte der Tabelle I im Einklang mit den für die einzelnen Verbindungen durchweg angenommenen Formeln mit der Gruppe $C:N.OR$ ($R=H, CH_3, C_7H_7, O.COCH_3$) stehen, oder ob Anzeichen dafür vorliegen, daß die eine oder andere Substanz eine andere Struktur besitze. Die Frage ist nicht überflüssig; denn wenn auch im allgemeinen die freien Oxime und ihre *O*-Derivate als echte Oximidoverbindungen betrachtet werden, so fehlt es doch nicht an Einwänden gegen diese Anschauung, und man hat mehrfach ver-

¹⁾ Ph. Ch. 16, 521 [1895]. ²⁾ B. 26, 1428 [1893].

³⁾ Ph. Ch. 21, 398, 402 [1896].