

mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wird es in Form von mikroskopischen Krystallen erhalten. Diese Substanz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Chloroform und Pyridin löslich. Die aus heißem Benzol umkrystallisierte Verbindung schmilzt bei 350° unt. Zers. Die Analyse stimmt auf *N, N'*-Triphenyl- β -oxy-propylendiamin.

0.1247, 0.1386 g Subst.: 0.3597 g, 0.4006 g CO₂, 0.0795 g, 0.0877 g H₂O. — 0.0823 g, 0.0947 g Subst.: 6.63 ccm N (16°, 758 mm), 7.41 ccm N (15°, 760 mm).

C₆H₅.NH.CH₂.CH(OH).CH₂.N(C₆H₅)₂. Ber. C 79.19, H 6.98, N 8.79,
Gef. „, 78.66, 78.83, „, 7.13, 7.08, „, 9.32, 9.12.

III) [Chlor-oxy-propyl]-phthalimid und Anilin.

23 g [Chlor-oxy-propyl]-phthalimid werden in 9.3 g Anilin eingeschüttet und bei Zimmertemperatur 5—6 Stdn. stehen gelassen. Alsdann scheiden sich feine Krystalle aus der braunen Flüssigkeit aus, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bei 145° schmelzen.

0.1431 g, 0.0395 g Subst.: 0.3617 g, 0.1001 g CO₂, 0.0726 g, 0.0185 g H₂O. — 0.0428 g, 0.0657 g Subst.: 3.4 ccm N (16°, 762 mm), 5.25 ccm N (16°, 761 mm).

C₁₇H₁₆O₃N₂ (296). Ber. C 68.92, H 5.41, N 9.46,
Gef. „, 68.93, 69.10, „, 5.67, 5.24, „, 9.30, 9.29.

Nach den Analysen ist dem Körper die folgende Konstitution zuzuschreiben: C₆H₄(CO)₂N.CH₂.CH(OH).CH₂.NH.C₆H₅.

270. K. v. Auwers: *Physikalische Konstanten und Konfiguration der raum-isomeren Iso-eugenole.*

(Eingegangen am 22. Juni 1935.)

Vor einigen Jahren berichteten Boedecker und Volk¹⁾ über die Zerlegung des gewöhnlichen Iso-eugenols in seine stereoisomeren Formen, und etwas später teilte Junge²⁾ mit, daß ihm das Gleiche gelungen sei. Übereinstimmend erhielten die genannten Autoren das eine Isomere als festen Körper, für den sie den Schmp. 30—33° (Boedecker und Volk) bzw. 34° (Junge) fanden. Die andere Form blieb, wie das gewöhnliche Iso-eugenol, ein Öl. Nach den Feststellungen von Boedecker und Volk tritt dieser Unterschied auch bei den Derivaten hervor, denn der Methyläther der festen Form schmilzt bei 16—17° und ihr Acetat bei 79°, während die entsprechenden Abkömmlinge des Isomeren, wie dieses, flüssig sind.

Nach Analogien wurde der feste Körper als *trans*-Form (I), der flüssige als *cis*-Form (II) aufgefaßt. Ob diese, durch die Schmelzpunkte begründete,



Verteilung der Formeln zutreffend ist, erscheint nicht unbedingt sicher, da bei Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten Ausnahmen vorkommen können, Obwohl kein direkter Anlaß vorlag, die Richtigkeit der Angaben über die sonstigen Konstanten der beiden Isomeren irgendwie zu bezweifeln, war es

¹⁾ B. 64, 61 [1931].

²⁾ C. 1932, II 2818.

doch wünschenswert, sie der Sicherheit halber nachzuprüfen und durch weitere Bestimmungen zu ergänzen. Zu diesem Zweck erhielt ich durch freundliche Vermittlung des Hrn. H. Wienhaus Proben von flüssigem Iso-eugenol und dessen Methyläther und Acetat, die Hr. Dr. Junge seinerzeit im Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Schimmel & Co. dargestellt hatte. Sie sind im folgenden als „Präparate von Schimmel“ bezeichnet. Vor der Untersuchung wurden sie im Vakuum destilliert. Ferner hatte Hr. F. Boedecker die Liebeshwürdigkeit, durch Hrn. Dr. Volk reine Präparate der beiden Acetate bereiten zu lassen. Aus diesen beständigen Verbindungen wurden durch Verseifung die leicht veränderlichen freien Iso-eugenole für die Untersuchung frisch dargestellt. Die Methyläther gewann man aus ihnen durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali. Diese Präparate werden weiterhin als „Präparate von Riedel“ bezeichnet. Allen genannten Herren danke ich aufrichtig für ihre freundliche Unterstützung.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Werte der Grundkonstanten, die von den verschiedenen Beobachtern an den einzelnen Präparaten gefunden wurden. Die „Präparate von Riedel und Schimmel“ wurden von meinem früheren Assistenten, Hrn. Dr. Wolter, mit gewohnter Sorgfalt untersucht, wofür ich ihm besten Dank sage.

Tabelle I.

	Schmp.	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20} ³⁾
Iso-eugenol kryst.				
Boedecker u. Volk	30—33°	141—142° (13'')	1.0852	1.5782*
Präp. von Riedel	33°	140° (12'')	1.087	1.5778
Iso-eugenol flüssig				
Boedecker u. Volk	—	134—135° (13'')	1.0851	1.5726*
Präp. von Riedel	—	133° (11'')	1.088	1.5724
Präp. von Schimmel	—	130° (11'')	1.086	1.5716
Methyläther aus kryst. Iso-eugenol				
Boedecker u. Volk	16—17°	143—144° (11'')	1.0528	1.5692*
Präp. von Riedel	—	142° (10'')	1.056	1.5699
Methyläther aus flüssig. Iso-eugenol				
Boedecker u. Volk	—	138—140° (12'')	1.0521	1.5616*
Präp. von Riedel	—	130° (11'')	1.055	1.5647
Präp. von Schimmel	—	— ⁴⁾	1.053	1.5626
Acetat aus kryst. Iso-eugenol				
Boedecker u. Volk	79°	—	—	—
Präp. von Riedel	—	—	1.0251 ⁵⁾	1.5108 ⁵⁾
Acetat aus flüssig. Iso-eugenol				
Boedecker u. Volk	—	160—162° (13'')	—	1.5418
Präp. von Riedel	—	— ⁴⁾	1.0251 ⁵⁾	1.5055 ⁵⁾
Präp. von Schimmel	—	— ⁴⁾	1.093	1.5395

³⁾ Die mit einem Sternchen versehenen Zahlen sind Werte von n_D^{20} .

⁴⁾ Angaben über den Siedepunkt fehlen in den mir vorliegenden Aufzeichnungen.

⁵⁾ Werte bei 99.7°.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß das kryst. Iso-eugenol und seine Derivate bei höheren Temperaturen sieden als die isomeren Verbindungen und höhere Brechungsindices haben, während die Dichten in beiden Reihen keine nennenswerten Unterschiede zeigen oder gänzlich zusammenfallen.

Die spektrochemischen Konstanten der im hiesigen Institut untersuchten Präparate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
Iso-eugenol kryst.: Präp. v. Riedel ..	+1.46	+1.57	+72%	+80%
„ flüssig: Präp. v. Riedel ..	+1.21	+1.29	+61%	+68%
„ „ Präp. v. Schimmel	+1.23	+1.34	+61%	—
Methyläther aus Iso-eugenol				
kryst.: Präp. v. Riedel.....	+1.62	+1.75	+77%	+86%
flüssig: Präp. v. Riedel.....	+1.43	+1.54	+68%	+78%
„ Präp. v. Schimmel.....	+1.40	+1.51	+63%	+71%
Acetat aus Iso-eugenol				
kryst.: Präp. v. Riedel.....	+1.55	+1.64	+62%	—
flüssig: Präp. v. Riedel.....	+1.32	+1.38	+50%	—
„ Präp. v. Schimmel.....	+1.00	+1.09	+46%	—

In der Reihe des festen Iso-eugenols sind somit die spezif. Exaltationen durchweg höher als in der Reihe der Isomeren.

Schmelzpunkte, Siedepunkte und $E\Sigma$ -Werte lassen nach Analogien darauf schließen, daß das feste Iso-eugenol tatsächlich die *trans*-Form darstellt. Gegen diese Folgerung könnte eingewendet werden, daß nach einer bekannten Regel Nachbarstellung von Gruppen das Brechungsvermögen erhöht, während bei dieser Zuteilung der Formeln bei den Iso-eugenolen und ihren Abkömmlingen sich das umgekehrte Verhältnis ergibt. Jene Regel hat sich jedoch aus Beobachtungen an hydro-aromatischen Verbindungen ergeben. Auf diesem Gebiet ist für 1.2-Derivate in weitestem Umfang festgestellt worden, daß die *cis*-Formen höheren Siedepunkt, größere Dichte und höheren Brechungsindex besitzen als die *trans*-Isomeren, dagegen kleinere Molrefraktion. So nahe der Gedanke liegt, daß die Verhältnisse bei geometrisch isomeren Äthylen-Derivaten ebenso oder wenigstens ähnlich seien, trifft er doch nicht zu.

Zum Beweise diene die folgende Tabelle, in der einige Konstanten einer Reihe von Styrol-Derivaten zusammengestellt sind. Die Daten über die beiden ω -Brom-styrole sind aus Angaben von Dufraisse⁶⁾ abgeleitet worden. Die Werte von d_D^{20} und $n_{H_0}^{20}$ für Stilben und die beiden Dimethylstilbene wurden aus Bestimmungen in Lösung⁷⁾ nach der Mischungs-Regel berechnet. Die Angaben über die Zimtsäure-ester sind der Literatur entnommen⁸⁾.

⁶⁾ Ann. Chim. [9] 17, 163, 170 [1922].

⁷⁾ Auwers u. A. Kraul, A. 443, 190f. [1925]; Auwers, A. 499, 130f. [1932].

⁸⁾ Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 83f. [1911]; Auwers, A. 413, 261, 273ff. [1917].

Tabelle III.

	Schmp	Sdp.	d_4^{20}	$n_{D_e}^{20}$	M_D	$E\Sigma_D$
ω -Brom-styrol A	+7°	107° (22/23'')	1.422	1.6096*	44.54	+1.06
ω -Brom-styrol B	-7°	108° (25/26'')	1.427	1.6000*	43.38	+0.46
Iso-eugenol kryst.	33°	140° (12'')	1.086	1.5780	50.05	+1.57
Iso-eugenol flüssig	Öl	133° (11'')	1.086	1.5722	49.64	+1.32
Stilben	124°	167° (12'')	1.039	1.6820	65.60	+3.58
Iso-stilben	Öl	137° (10'')	1.014	1.6220	61.77	+1.44
<i>trans</i> - α,β -Dimethyl-stilben	107°	—	0.987	1.6173	70.64	+1.07
<i>cis</i> - α,β -Dimethyl-stilben	66°	—	1.004	1.5919	70.31	+0.91
<i>trans</i> - β -Methyl-zimtsäure-methyl- ester	27°	129° (11'')	1.069	1.5503	53.13	+1.45
<i>cis</i> - β -Methyl-zimtsäure-methyl- ester	29°	128.5° (19'')	1.054	1.5457	52.24	+0.94
<i>trans</i> - β -Methyl- <i>o</i> -methoxy-zimt- säure-methylester	Öl	172.5° (26'')	1.101	1.5473	59.39	+1.24
<i>cis</i> - β -Methyl- <i>o</i> -methoxy-zimt- säure-methylester	Öl	158° (25'')	1.095	1.5376	58.81	+0.96

Wie man sieht, besitzen in allen Fällen, in denen die Konfiguration der Isomeren sicher bekannt ist, die *trans*-Verbindungen höhere Indices. Auch die Dichten sind meist größer, doch kommt auch das Umgekehrte vor. Dasselbe gilt für die Schmelzpunkte. Man ist gewöhnt, die höher schmelzenden Formen als die *trans*-Derivate zu betrachten, und in den meisten Fällen trifft man damit das Richtige. Aber die Regel gilt nicht ausnahmslos. In der Tabelle tritt dies nur bei den Methylestern der beiden β -Methyl-zimtsäuren zutage, aber dasselbe findet man bei den freien Säuren, den α -Methyl-zimtsäuren und ihren Methylestern, sowie bei den raumisomeren *o*-Methoxy- β -methyl-zimtsäuren⁹⁾. Wie die Dichte, bildet somit auch der Schmelzpunkt kein sicheres Kriterium für die Zugehörigkeit eines Äthylen-Derivates zu der einen oder anderen Reihe. Dagegen hat nach den bisherigen Beobachtungen die Stoermersche Regel, nach der *trans*-Verbindungen höher siedeln als die *cis*-Isomeren, sich stets bewährt, und ebenso gilt anscheinend uneingeschränkt der Satz, daß den *trans*-Verbindungen höheres Brechungs- und Zertreuungsvermögen zukommt.

Wo also bei Styrol-Abkömmlingen Siedepunkt, Index und Molrefraktion übereinstimmend höhere Werte aufweisen, hat man es mit einem *trans*-Derivat zu tun, ganz gleich, wie das Verhältnis der Schmelzpunkte und der Dichten der Isomeren beschaffen ist. Die Konfiguration der Iso-eugenole ist somit sicher begründet, und ebenso darf man unbedenklich das Brom-styrol A von Dufraisse als *trans*-Form, sein B-Derivat als das *cis*-Isomere bezeichnen.

Ausdrücklich sei jedoch betont, daß derartige, scharf ausgeprägte Gesetzmäßigkeiten sich nur innerhalb einer bestimmten Körpergruppe zu finden pflegen, und die Verhältnisse sich von Gruppe zu Gruppe ändern können.

⁹⁾ Stoermer, Grimm u. Laage, B. 50, 963 [1917].

So gelten z. B. für die Kohlenwasserstoffe der Benzol-Reihe andere Regeln¹⁰⁾, und wieder anders sind die Beziehungen der Konstanten von Olefin-monocarbonsäuren¹¹⁾. Auch daß durch Zutritt weiterer Substituenten an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome das Verhältnis der Konstanten geändert werden kann, wurde schon früher dargelegt¹²⁾.

Tabelle IV bringt das von Hrn. Dr. Wolter gesammelte Beobachtungsmaterial.

Tabelle IV.

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t ⁰	d ₄ ^t	n _D ^t	n _{H₀} ^t
1	Iso-eugenol kryst.	C ₁₀ H ₁₂ O' O' $\sqrt{\frac{4}{4}}$	164.10	16.9	1.0900	1.57188	1.57918
2	Iso-eugenol flüss. (R.)	C ₁₀ H ₁₂ O' O' $\sqrt{\frac{4}{4}}$	164.10	16.9	1.0909	1.56660	1.57347
2a	Iso-eugenol flüss. (Sch.)	C ₁₀ H ₁₂ O' O' $\sqrt{\frac{4}{4}}$	164.10	18.6	1.0875	1.56506	1.57223
3	Methyläther von Iso-eugenol kryst.	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ ' $\sqrt{\frac{4}{4}}$	178.11	17.5	1.0580	1.56378	1.57104
4	Methyläther von Iso-eugenol flüss. (R.)	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ ' $\sqrt{\frac{4}{4}}$	178.11	18.0	1.0567	1.55879	1.56564
4a	Methyläther von Iso-eugenol flüss. (Sch.)	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ ' $\sqrt{\frac{4}{4}}$	178.11	18.6	1.0541	1.55641	1.56323
5	Acetat von Iso-eugenol kryst.	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ ' O' $\sqrt{\frac{4}{4}}$	206.11	99.7	1.0251	1.50516	1.51080
6	Acetat v. Iso-eugenol flüss. (R.)	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ ' O' $\sqrt{\frac{4}{4}}$	206.11	99.7	1.0251	1.50039	1.50549
6a	Acetat v. Iso-eugenol flüss. (Sch.)	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ ' O' $\sqrt{\frac{4}{4}}$	206.11	18.6	1.0947	1.53407	1.54011

Nr.	n _D ^t	n _D ^t	M _α		M _D		M _β -M _α		M _γ -M _α		EM _α	EM _D	E(M _β -M _α)	E(M _γ -M _α)
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1	1.59848	1.61699	47.14	49.53	47.48	50.05	1.09	1.87	1.75	3.15	+2.39	+2.57	+0.78	+1.40
2	1.59143	1.60846	47.14	49.11	47.48	49.60	1.09	1.76	1.75	2.94	+1.97	+2.12	+0.67	+1.19
2a	1.58991	—	47.14	49.16	47.48	49.67	1.09	1.76	1.75	—	+2.02	+2.19	+0.67	—
3	1.58994	1.60811	51.86	54.74	52.21	55.32	1.17	2.07	1.87	3.48	+2.88	+3.11	+0.90	+1.61
4	1.58340	1.60071	51.86	54.40	52.21	54.95	1.17	1.96	1.87	3.32	+2.54	+2.74	+0.75	+1.45
4a	1.58037	1.59673	51.86	54.35	52.21	54.90	1.17	1.91	1.87	3.20	+2.49	+2.69	+0.74	+1.33
5	1.52557	—	56.46	59.65	56.84	60.21	1.25	2.03	2.00	—	+3.19	+3.37	+0.78	—
6	1.51938	—	56.46	59.18	56.84	59.69	1.25	1.88	2.00	—	+2.72	+2.85	+0.63	—
6a	1.55417	—	56.46	58.53	56.84	59.08	1.25	1.83	2.00	—	+2.07	+2.24	+0.58	—

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁰⁾ Auwers, A. 419, 99 [1919].

¹¹⁾ Auwers u. Wissebach, B. 56, 721 ff. [1923].

¹²⁾ Auwers u. Schmellenkamp, B. 54, 624 [1921]; Auwers u. Harres, Ztschr. physikal. Chem. (A) 143, 1 [1929].