

Hand bei Untersuchungen über die Beziehungen zwischen chemischer Beschaffenheit und Brechungsvermögen die verschiedene Dispersion der Substanzen ohne weiteres hinnehmen müssen, oder nur versuchen können dieselbe auf ganz andere, empirische Weise zu eliminiren.

Freiburg im Breisgau. October 1886.

589. Julius Thomsen: Ueber den vermeintlichen Einfluss der mehrfachen Bindungen auf die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 1. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die umfassende Arbeit Landolt's über die Lichtbrechung flüssiger organischer Körper, welche in den Jahren 1862 bis 1864 veröffentlicht wurde (Poggendorff's Annalen, Bd. 117, 122 u. 123), hat eine Abhängigkeit der Molecularrefraction von der Zusammensetzung der Körper ausser Zweifel gesetzt, indem aus derselben hervorging, dass die Molecularrefraction der Glieder homologer Reihen von Körpern um eine fast constante Grösse von Glied zu Glied zunimmt, dass Isomerie und Metamerie nur einen höchst geringen Einfluss auf dieselbe ausübt, und dass folglich die Molecularrefraction als Summe der Atomrefraction der das Molekül bildenden Atome gesetzt werden kann.

Diese Arbeiten wurden vom Jahre 1879 an von J. W. Brühl fortgesetzt (Liebig's Ann., Bd. 200, 203, 211 und 235), und zwar versuchte derselbe die Molecularrefraction zur Feststellung der Constitution der aromatischen Körper und anderer Verbindungen, die wie jene, der üblichen Theorie zufolge, mehrfache Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen enthalten, zu benutzen. Die Untersuchung führte zu dem Resultate, dass, während die Anzahl der einfachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen keinen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt, dieselbe durch die vorhandenen doppelten (und dreifachen) Bindungen vermehrt wird und zwar um eine constante Grösse für jede solche Bindung. Die von Brühl zusammengestellten Beispiele reden anscheinend stark für die Richtigkeit der aus denselben abgeleiteten Schlüsse, so dass dieselben als bewiesen erscheinen könnten. Jedoch können auch dieselben Beispiele, wenn sie nach einer etwas abweichenden Methode benutzt werden, den oben besprochenen Einfluss der mehrfachen Bindungen höchst zweifelhaft machen.

Am einfachsten wird der Einfluss der Constitution sich herausstellen, wenn man die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe zu

Grunde legt; denn alsdann hat man nur mit zwei Elementen zu arbeiten, und die Anzahl der zu suchenden Constanten wird dann beträchtlich geringer.

Die Kohlenwasserstoffe entsprechen alle der gemeinschaftlichen Molecularformel $C_n H_{2m}$, und die Molecularrefraction R derselben wird dann

$$n \cdot c + 2m \cdot h + \alpha v_1 + \beta v_2 + \gamma v_3 = R \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

wenn c die Refraction eines Kohlenstoffatoms und h diejenige eines Atoms Wasserstoff bezeichnet; ferner die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen bezw. α , β und γ ist, und der Einfluss einer Bindung auf die Molecularrefraction je nach der Art der Bindung v_1 , v_2 oder v_3 ausmacht.

Herr Brühl setzt den Einfluss der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome oder v_1 gleich Null; zweckmässiger ist es diesen Werth zu eliminiren, weil dadurch einer hypothetischen Grundlage entgangen wird. Bekanntlich existirt zwischen den genannten Constanten die folgende Relation

$$4n - 2m - 2\alpha - 4\beta - 6\gamma = 0$$

oder

$$2n - m - \alpha - 2\beta - 3\gamma = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (2);$$

wird nun die Gleichung (2) mit v_1 multiplicirt und zur Gleichung (1) addirt, so folgt

$$n(c + 2v_1) + m(2h - v_1) + \beta(v_2 - 2v_1) + \gamma(v_3 - 3v_1) = R \quad (3).$$

Werden ferner die 4 Constanten, $c + 2v_1$ u. s. w., durch x , y , p und q angegeben, so wird die Formel der Molecularrefraction:

$$n \cdot x + m \cdot y + \beta \cdot p + \gamma \cdot q = R \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Diese Formel ist nun mit der von Brühl benutzten identisch; man erkennt aber leicht, dass die Constante p nur dann den Einfluss der doppelten Bindung auf die Molecularrefraction angiebt, wenn derjenige der einfachen Bindung gleich Null gesetzt wird, sonst aber gleich $(v_2 - 2v_1)$ ist. Ebenso sind die nach Formel (4) für x und y abgeleiteten Werthe nur unter derselben Voraussetzung die Refractionsconstanten für Kohlenstoff und Wasserstoff, sonst aber von dem Werthe der einfachen Bindung beeinflusst. Die Grössen der Constanten sind nach Brühl (Ann. 235, 35)

$$\begin{array}{ll} x = 2.48 & p = 1.78 \\ y = 2.08 & q = 1.97 \end{array} \quad . \quad . \quad . \quad (5),$$

wenn die Molecularrefraction aus der Formel

$$\left(\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2} \right) \frac{P}{d}$$

berechnet wird. Da nun aber nach (3) und (4)

$$x + y = c + 2h + v_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

d. h. gleich dem Unterschied der Molecularrefraction zweier benachbarten Glieder einer Reihe homologer Körper ist, und da dieser Werth nicht constant ist, sondern von 4.85 in der Benzolgruppe bis zu 4.52 in der Naphtalingruppe variirt, so giebt es keine Werthe von x und y , welche die Formel (4) genau befriedigen, und die oben angegebenen sind demnach, wie auch von Brühl ausgesprochen, nur approximative; aber eben dadurch ist die Bestimmung der Constanten p und q mit grosser Unsicherheit behaftet, wie aus dem folgenden Beispiele hervorgeht.

Naphtalin entsteht bekanntlich theoretisch aus zwei Molekülen Benzol, wenn aus letzteren zwei Atome Kohlenstoff und vier Atome Wasserstoff heraustreten. Wenn nun die Molecularrefraction von Benzol und Naphtalin nach Brühl's Tabellen gleich 25.93 und 43.93 gesetzt wird, so hat man nach der Gleichung (1)

$$\begin{array}{rcl} \text{für 2 Moleküle Benzol} & . . . & 12 \cdot c + 12 \cdot h + 6v_1 + 6v_2 = 51.86 \\ \text{» 1 » Naphtalin} & . . & 10c + 8h + 6v_1 + 5v_2 = 43.93, \end{array}$$

woraus durch Subtraction

$$2c + 4h + v_2 = 7.93.$$

Ferner ist (siehe oben)

$$c + 2h + v_1 = \begin{cases} 4.85 \\ 4.525 \end{cases},$$

je nachdem der Werth aus den Homologen der Benzolgruppe oder der Naphtalingruppe abgeleitet wird, und man findet dann aus den beiden Gleichungen

$$v_2 - 2v_1 = \begin{cases} -1.77 \\ -1.12 \end{cases}.$$

Nun hat aber $(v_2 - 2v_1)$ mit der Constante p gleiche Bedeutung (vgl. Formel 3 und 4), und für letztere giebt Brühl den Werth $+1.77$, d. h. einen ebenso grossen positiven Einfluss der doppelten Bindung, als er sich aus der vorliegenden Berechnung negativ herausstellt; d. h. die beiden Bestimmungen sind unvereinbar. Berechnet mit Brühl's Constanten (5) wird der Unterschied zwischen der Molecularrefraction des Naphtalins und des Benzols $42.02 - 26.46 = 5.56$, während der thatsächliche Unterschied 8.00 ausmacht.

Herr Brühl sucht diese Abweichungen durch die starke Dispersion des Naphtalins zu erklären, mir scheint es aber angemessener, die Gültigkeit der Hypothese des Einflusses der doppelten Bindungen zu bezweifeln.

Ich stellte mir deshalb die Aufgabe zu untersuchen, ob nicht die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe sich mit hinlänglicher Ge-

naugigkeit ohne Berücksichtigung der Bindungsart der Kohlenstoffatome ableiten lässt, also unter der Annahme, dass entweder der Einfluss der Bindungen gleich Null sei, oder dass v_2 gleich $2v_1$ und v_3 gleich $3v_1$, denn in beiden Fällen wird die Formel (3) in die folgende einfache Formel

$$R = nx + my \dots \dots \dots (7)$$

übergeführt. Ich wählte erst die unten in der Tabelle angegebenen 5 Kohlenwasserstoffe mit 5 Atomen Kohlenstoff im Molekül, die resp. 1-, 2-, 3- und 4 doppelte Bindungen enthalten, die fünfte, Acetenylbenzol, dagegen drei doppelte und eine dreifache. Aus den entsprechenden Molecularrefractionen und der Formel (7) findet man dann, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, für x und y

$$x = 4.014$$

$$y = 0.849.$$

Die folgende Tabelle zeigt nun die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe der fünf Körper, welchen ich noch diejenigen des Hexans, des Naphtalins und des Dimethylnaphtalins hinzugefügt habe; denn alsdann enthält die Tabelle Beispiele von Kohlenwasserstoffen mit von 0 bis 5 doppelten Bindungen.

N a m e	$C_n H_{2m}$	Mehr- fache Bin- dungen	Molecularrefraction		Abweichung	
			Gefunden	Berechnet	nach Formel (7)	nach Brühl's Formel (9)
Hexan	$C_6 H_{14}$	—	29.70	29.96	+ 0.26	— 0.36
Octylen	$C_8 H_{16}$	v_2	38.61	38.83	+ 0.22	— 0.35
Aethylhexylden .	$C_8 H_{14}$	$2v_2$	38.47	37.99	— 0.48	— 0.51
Xylol ¹⁾	$C_8 H_{10}$	$3v_2$	35.62	36.31	+ 0.69	— 0.04
Styrol	$C_8 H_8$	$4v_2$	35.98	35.47	— 0.51	— 0.70
Acetenylbenzol . .	$C_8 H_6$	$3v_2 + v_3$	34.51	34.63	+ 0.12	— 1.12
Naphtalin	$C_{10} H_8$	$5v_2$	43.93	43.50	— 0.43	— 1.91
Dimethylnaphtalin	$C_{12} H_{12}$	$5v_2$	52.99	53.21	+ 0.22	— 1.85

Die 5. Spalte enthält also die nach der einfachen Formel

$$R = n \cdot 4.014 + m \cdot 0.849 \dots \dots \dots (8)$$

berechnete Molecularrefraction der Verbindung $C_n H_{2m}$, und die 6. Spalte

¹⁾ Mittelwerth vom Aethylbenzol 35.44, Metaxylol 35.73 und Xylol 35.69.

zeigt die Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen. Die Uebereinstimmung ist sehr befriedigend; die mittlere Abweichung wird 0.37. Beachtenswerth ist es, dass während die Constanten der Formel (8) nur aus den fünf Verbindungen $C_8 H_{2m}$ berechnet sind, gleichwohl sehr gute Uebereinstimmung für Hexan, Naphtalin und Dimethylnaphtalin erreicht wird. Zur Vergleichung sind die Unterschiede zwischen der experimentell gefundenen und der aus Brühl's Formel

$$R = n \cdot 2.48 + m \cdot 2.08 + p \cdot 1.78 + q \cdot 1.97 \dots (9)$$

berechneten Molecularrefraction in der 7. Spalte angegeben. Die Uebereinstimmung ist hier bei weitem nicht so gross; die durchschnittliche Abweichung beträgt 0.85 gegen 0.37 nach der einfachen Formel (8), oder wenn man nur die 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen berücksichtigt, 0.54 gegen 0.40. Das Naphtalin und das Dimethylnaphtalin, die sich nicht der Brühl'schen Formel anschliessen wollen, folgen ganz der einfachen Formel 8.

Da die besprochenen 8 Verbindungen von 0 bis 5 doppelte Bindungen enthalten, und da die Molecularrefraction derselben mit grösserer Genauigkeit erhalten wird, wenn man sie nach der einfachen Formel (8) berechnet, als wenn man durch Anwendung der Brühl'schen Formel (9) die Anzahl der doppelten Bindungen berücksichtigt, so scheint die Annahme berechtigt, dass die Art der Bindung keinen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt.

Wie schon oben besprochen, sind x und y der Formel (7) keine absoluten Constanten, denn $x + y$ hat für verschiedene homologe Gruppen einen ungleich grossen Werth, nämlich von 4.52 bis 4.85. Die Constanten der Formel (8) können folglich nicht für alle Fälle gleich grosse Approximation geben. Die gefundenen Zahlenwerthe 4.01 und 0.84 sind nur Mittelwerthe der für jede Gruppe eigenthümlichen Werthe, welche etwas höher oder niedriger als jene sein können. Dass aber keine grossen Abweichungen stattfinden, zeigt die folgende Tabelle. In derselben sind alle untersuchten Kohlenwasserstoffe enthalten und für jede dieser Verbindungen die Grösse der Constante x der Formel (7) unter der Voraussetzung berechnet, dass y denselben Werth beibehält, nämlich wie oben gefunden 0.84. Die Verbindungen sind nach der Anzahl der mehrfachen Bindungen geordnet.

N a m e	Formel	Anzahl der Bindungen			x	Mittelwerth
		v ₃	v ₂	v ₁		
Hexan	C ₆ H ₁₄	—	—	5	3.97	3.97
Heptiden	C ₇ H ₁₂	1	—	5	3.92	} 4.00
Amylen	C ₅ H ₁₀	—	1	3	4.09	
Octylen	C ₈ H ₁₆	—	1	5	3.99	
Valerylen	C ₅ H ₈	—	2	2	4.16	} 4.11
Diallyl	C ₆ H ₁₀	—	2	3	4.09	
Aethylhexylden	C ₈ H ₁₄	—	2	5	4.07	
Benzol	C ₆ H ₆	—	3	3	3.94	} 3.93
Toluol	C ₇ H ₈	—	3	4	3.92	
Xylol	C ₈ H ₁₀	—	3	5	3.93	
Mesitylen	C ₉ H ₁₂	—	3	6	3.92	
Cymol	C ₁₀ H ₁₄	—	3	7	3.96	
Styrol	C ₈ H ₈	—	4	4	4.08	} 4.00
Phenylbutylen	C ₁₀ H ₁₂	—	4	5	3.92	
Acetonylbenzol	C ₈ H ₆	1	3	5	4.00	
Naphtalin	C ₁₀ H ₈	—	5	6	4.06	} 4.03
Dimethylnaphtalin	C ₁₂ H ₁₂	—	5	8	4.00	
Hexahydronaphtalin	C ₁₀ H ₁₄	—	2	9	3.72	} 3.75
Hexahydrodimethylnaphtalin	C ₁₂ H ₁₈	—	2	11	3.72	
Citren	C ₁₀ H ₁₆	—	2	8	3.83	
Pinen	C ₁₀ H ₁₈	—	1	10	3.71	
Tetrahydroterpen	C ₁₀ H ₂₀	—	—	10	3.78	

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Constante x für die sechs ersten Gruppen, welche Kohlenwasserstoffe mit von Null bis 5 doppelten Bindungen enthalten, nur wenig variirt; durchschnittlich wird der Werth dieser Constante 4.01, ganz mit der oben gefundenen übereinstimmend. Dagegen wird für die letzte Gruppe x gleich 3.75; aber dieser Unterschied hat nichts befremdendes. Da wir nämlich bei der Berechnung y gleich 0.84 gesetzt haben, so wird x + y resp. 4.85 und 4.59; oben fanden wir aber, dass x + y, d. h. der Unterschied der

Molecularrefraction zweier benachbarter Glieder einer homologen Gruppe von 4.85 bis 4.52 variiren kann, und man darf demnach keine gröfsere Annäherung der Werthe x als die gefundene erwarten.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht jedenfalls hervor, dass, wenn überhaupt ein Einfluss der mehrfachen Bindungen auf die Molecularrefraction stattfindet, derselbe sich nicht aus dem vorliegenden Material in zuverlässiger Weise ableiten lässt. Da ferner die Berechnung der Molecularrefraction nach der einfachen Formel (7) ebenso gut übereinstimmende Resultate giebt, als wenn man einen vermeintlichen Einfluss der mehrfachen Bindungen berücksichtigt, so ist es auf dem jetzigen Standpunkte der Untersuchungen berechtigt anzunehmen, dass ein solcher Einfluss nicht existirt. Ein Beweis für die doppelten Bindungen im Benzolmolekül, aus der Molecularrefraction desselben abgeleitet, ruht folglich auf einer höchst unwahrscheinlichen Voraussetzung.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1886.

590. A. Lipp: Notiz über Tetrahydropicolin nebst einer Bemerkung zu W. H. Perkin (jun.) und C. Freer's Abhandlung »Ueber den Acetyltrimethylen-carbonsäureäther«.

(Eingegangen am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem vor ein paar Tagen erhaltenen 14. Hefte dieser Berichte ersehe ich, dass die Herren Perkin (jun.) und Freer die von mir vor noch nicht Jahresfrist in Aussicht gestellten Versuche über γ -Pentylenglycol¹⁾ ziemlich genau ausgeführt und durch die erhaltenen Resultate die Richtigkeit meiner in jener Abhandlung ausgesprochenen Vermuthung vollkommen bestätigt haben. Darnach spaltet das γ -Pentylenglycol ebenso wie die entsprechende δ -Hexylenverbindung unter dem Einfluss von Schwefelsäure leicht Wasser ab und geht in ein Alkylenoxyd über, während die bisher bekannten α -Glycole unter diesen Verhältnissen in anderer Weise zersetzt werden. Ausserdem habe ich aber in jener Mittheilung noch angedeutet, dass man von dem ω -Brombutylmethylketon aus zu einem Pyridinderivat gelangen kann, und neuerdings ist es mir gelungen, vom ω -Brompropylmethylketon aus in gleicher Weise zu einem Pyrrolabkömmling zu kommen. Die genauere Durchführung der begonnenen Versuche nun, welche zur

¹⁾ A. Lipp: »Ueber δ -Hexylenglycol und sein Anhydrid«. Diese Berichte XVIII, 3275.