

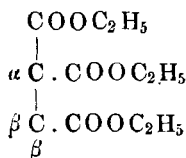
95. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber die physikalischen Constanten der substituirtten Aethenyltricarbonsäureester.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

Von grossem Interesse schien uns ein vergleichendes Studium der Siedepunkte, des Brechungsvermögens und der specifischen Gewichte der in den vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Ester der substituirtten Aethenyltricarbonsäuren. Es sind dies Körper von analoger Constitution, bei welchen sehr gut der Einfluss der variirenden Gruppen verfolgt werden kann. Besonders bemerkenswerth ist aber der Umstand, dass wir hier zum ersten Male Körper mit den Molecular-

	1.			2.	3.	4.	5.
	α	β	β	M	Sp.	d_{4}^{20} vac.	n_D
I. Aethenyl-	H	H	H	246	278,3	1,0952	1,4315
II. Propenyl-	H	CH ₃	H	260	270,3	1,0698	1,4288
III. Methyläthenyl- . .	CH ₃	H	H	260	273,5	1,0767	1,4311
IV. Isobutenyl-	H	CH ₃	CH ₃	274	277,3	1,0607	1,4325
V. Butenyl-	H	C ₂ H ₅	H	274	278,0	1,0583	1,4321
VI. Methylpropenyl- .	CH ₃	CH ₃	H	274	278,8	1,0655	1,4334
VII. Aethyläthenyl- . .	C ₂ H ₅	H	H	274	281,3	1,0656	1,4338
VIII. Methylbutenyl- . .	CH ₃	C ₂ H ₅	H	288	281,8	1,0523	1,4340
IX. Aethylpropenyl- . .	C ₂ H ₅	CH ₃	H	288	282,8	1,0607	1,4373
X. Methylisobutenyl-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	288	284,3	1,0524	1,4333
XI. Aethylbutenyl- . .	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	302	285,1	1,0472	1,4355
XII. Isohexenyl-	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	302	289,3	1,0447	1,4373
XIII. Aethylisobutenyl-	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	302	294,3	1,0435	1,4372
XIV. Benzyläthenyl- . .	C ₆ H ₇	H	H	336	336,3	1,1079	1,4844
XV. Benzylpropenyl- . .	C ₆ H ₇	CH ₃	H	350	337,8	1,1003	1,4850
XVI. Benzylbutenyl- . .	C ₆ H ₇	CH ₃	H	364	336,1	1,0899	1,4867
XVII. Benzylisobutenyl-	C ₆ H ₇	CH ₃	CH ₃	364	336,6	1,0950	1,4884

Die 1. Colonne enthält die an dem Rest



gewichten 246—364 untersuchen konnten, bei denen es von vornherein zweifelhaft war, ob die Gesetzmässigkeiten, die bei kleinerem Moleculargewicht gelten, auch hier noch beibehalten werden können. Wir geben zunächst eine Zusammenstellung der gewonnenen Zahlen, wählen aber hierzu nur diejenigen aus, welche bei Estern gewonnen wurden, die bei der Verseifung sich als rein erwiesen. In der folgenden tabellarischen Uebersicht bedeutet:

I: Aethenyl-, II: Propenyl-, III: Methyläthenyl-, IV: Isobutenyl-, V: Butenyl-, VI: Methylpropenyl-, VII: Aethyläthenyl-, VIII: Methylbutenyl-, IX: Aethylpropenyl-, X: Methylisobutenyl-, XI: Aethylbutenyl-, XII: Isohexenyl-, XIII: Aethylisobutenyl-, XIV: Benzyläthenyl-, XV: Benzylpropenyl-, XVI: Benzylbutenyl-, XVII: Benzylisobutenyltricarbonsäuretriäthylester.

6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
$\frac{M \cdot n^2 - 1}{d \cdot n^2 + 2}$ beob.	$\frac{M \cdot n^2 - 1}{d \cdot n^2 + 2}$ ber.	$\Delta_{7,6}$	$\frac{M}{d} \cdot (n-1)$ beob.	$\frac{M}{d} \cdot (n-1)$ ber.	$\Delta_{10,9}$	Dis- persion z^0	μ
58,20	58,31	-0,11	96,9	97,0	-0,1	36,7	224,6
62,63	62,91	-0,28	104,2	104,6	-0,4	36,7	243,0
62,52	62,91	-0,39	104,1	104,6	-0,5	36,4	241,5
67,07	67,51	-0,44	111,7	112,2	-0,5	36,6	258,3
67,16	67,51	-0,35	111,9	112,2	-0,3	36,5	258,9
66,89	67,51	-0,62	111,5	112,2	-0,7	36,4	257,2
66,93	67,51	-0,58	111,5	112,2	-0,7	36,7	257,1
71,27	72,11	-0,84	118,8	119,8	-1,0	36,7	273,7
71,17	72,11	-0,94	118,7	119,8	-1,0	36,4	271,5
71,16	72,11	-0,95	118,6	119,8	-1,2	36,6	273,7
75,34	76,71	-1,37	126,6	127,4	-1,8	36,7	288,4
75,78	76,71	-0,93	126,4	127,4	-1,0	36,4	289,1
75,83	76,71	-0,88	126,5	127,4	-0,9	36,7	289,3
86,83	87,24	-0,41	146,9	147,0	-0,1	35,7	303,3
91,17	91,84	-0,67	154,3	154,6	-0,3	35,6	317,5
96,00	96,44	-0,44	162,5	162,2	+0,3	35,3	332,3
95,84	96,44	-0,60	162,4	162,2	+0,2	35,5	334,0

für α und β angelagerten Radicale; die 2. die Moleculargewichte M, die 3. die corrigirten Siedepunkte; die 4. das specifische Gewicht d (wie früher angegeben reducirt); die 5. den Brechungscoefficienten n für die D-Linie¹⁾; die 6. die nach der Formel $\frac{M(n^2-1)}{d(n^2+2)}$ berechneten

¹⁾ Bestimmt bei 19—20° C.

Werthe für das Molecularbrechungsvermögen aus den Versuchen; die 7. die nach Conrady¹⁾ mittelst der gleichen Formel theoretisch berechneten Werthe (C = 2.50, H = 1.05, O' = 1.68, O'' = 2.29, doppelte Bindung = 1.71); die 8. Colonne die Differenz von 7 und 6; endlich die 9. Colonne die nach der Formel $M \frac{n-1}{d}$ berechneten Werthe aus den Versuchen; die 10. die nach derselben Formel $M \frac{n-1}{d}$ berechneten Werthe mit Zugrundelegung der Zahlen²⁾: C = 5.0, H = 1.3, O' = 3.4, O'' = 2.8, doppelte Bindung = 2.4; 11. die Differenz von 10 und 9; 12. die beobachtete Dispersion, ausgedrückt durch den Winkel z der Trommelablesung des Abbe'schen Refractometers; 13. die aus den Versuchen berechneten Molecularvolumina $\mu = \frac{M}{d}$.

In Bezug auf die Siedepunkte finden wir eine Ausnahme beim Aethenyltricarbonsäureester selbst, sonst gilt das Gesetz, dass der Siedepunkt bei homologen Verbindungen mit zunehmendem Moleculargewicht steigt. Für die Ester mit dem Moleculargewicht 260 ist der Siedepunkt 270.3 bezw. 273.5; für 274: 277.3—281.3; Zuwachs also für CH₂ von 3.8—11.0°; für M = 288: 281.8—284.3; Zuwachs von 274: 288 = 0.5—7.0°; für 302 = 285.1—294.3; Zuwachs von 288 zu 302 = 0.08—12.5°.

Für die Isomeren ergeben sich folgende Resultate:

M 260 : CH ₃ in β niedriger als in α um . . .	3.2 ⁰ ,
M 274 : 2 CH ₃ » β » » α » . . .	1.5 ⁰ ,
C ₂ H ₅ » β » » α » . . .	3.3 ⁰ ,
2 CH ₃ » β » » C ₂ H ₅ in α . . .	0.7 ⁰ ,
2 CH ₃ in α und β niedriger als C ₂ H ₅ in α	2.5 ⁰ ,
M 288 : CH ₃ in α ; C ₂ H ₅ in β niedriger als)	} um 1.0 ⁰ ,
CH ₃ in β ; C ₂ H ₅ in α	
(3 CH ₃) siedet hier am höchsten,	
M 302 : C ₂ H ₅ in α und β niedriger als in β allein um	4.2 ⁰ .

Der trisubstituirte siedet auch hier am höchsten.

Für die benzylirten lassen sich wegen der geringen Differenzen und der Unsicherheit des hohen Siedepunktes Beziehungen nicht aufstellen.

Wie weit die Brühl'schen Sätze (Annal. 203, 263 und 272) über die Dichte: »die sogenannten normalen gesättigten Verbindungen haben eine grössere Dichte als die Iso- und tertiären« und »bei isomeren

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. III, 210.

²⁾ Landolt, diese Berichte XV, 1040.

haben diejenigen die grösste Dichte, deren Kohlenstoffskelett sich in einer ununterbrochenen geraden Linie erstreckt«, Geltung haben, ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Dasselbe stimmt nicht beim Vergleich von IV und V, dagegen von VI und VII; es stimmt ferner bei IX und X und bei XI, XII und XIII.

Die relative Stellung in α und β bei gleichen Radicalen zeigt:

d für CH ₃ in α grösser als in β um	0.0069,
» » CH ₃ , CH ₃ β grösser als CH ₃ β , CH ₃ β um	0.0048,
» » C ₂ H ₅ α grösser als C ₂ H ₅ β um	0.0073,
» » C ₂ H ₅ α , CH ₃ β grösser als C ₂ H ₅ β , CH ₃ α um	0.0084,
» » C ₂ H ₅ α , C ₂ H ₅ β » » C ₂ H ₅ β , C ₂ H ₅ β »	0.0031.

Tritt C ₇ H ₇ in den Aethenyltricarbonsäureester ein, so erhöht sich d um	0.0127,
Tritt C ₇ H ₇ in den Propenyltricarbonsäureester ein, so erhöht sich d um	0.0305,
Tritt C ₇ H ₇ in den Butenyltricarbonsäureester ein, so erhöht sich d um	0.0316,
Tritt C ₇ H ₇ in den Isobutenyltricarbonsäureester ein, so erhöht sich d um	0.0343.

Zur Beleuchtung des Brühl'schen Satzes¹⁾, dass »stellungsismere Körper gleiches specifisches und moleculares Refraktionsvermögen zeigen«, geben wir folgende Uebersicht:

M 260: aus Colonne 6: Differenz von II und III	0.11,
» 274: » » 6: Maximaldifferenz von V und VI	0.27,
» 288: » » 6: » » VIII und X	0.11,
» 302: » » 6: » » XI und XIII	0.49.

Diese Differenzen sind so klein, dass der Satz im Einklange steht mit unseren Resultaten. Daraus folgt — und Colonne 4 und 5 illustriren es — die Richtigkeit des weiteren Satzes (Annal. 203, 265) für Isomere, dass »die brechenden Kräfte den specifischen Gewichten proportional sind«. Dagegen erweisen die Zahlen, dass isomere Verbindungen keineswegs gleiche Brechungsexponenten und Dichten haben.

Eine besondere Besprechung verlangen auch die in der 8. Colonne zusammengestellten Differenzen der beobachteten Molecularrefraction gegenüber den nach den Conrady'schen Werthen berechneten Zahlen. Diese Differenzen, welche alle nach der Minusseite liegen, erscheinen uns grösser, als es durch die Versuchsfehler erklärt werden kann. Der Umstand, dass die Benzylderivate besser stimmen als die Fettkörper mit den hohen Moleculargewichten, legt die Annahme nahe, dass

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. I, 340.

die Berechnungen der Atomrefraction aus dem seitherigen Untersuchungsmaterial wohl den Werth der doppelten Bindung richtig ergeben haben, dass aber die anderen Werthe für C, H und O etwas zu hoch angenommen werden.

Nach Conrady ist der Zuwachs für CH_2 auf 4.6 anzuschlagen. Wir fanden bei den Benzylderivaten im Mittel 4.6, also eine sehr gute Uebereinstimmung. Als Mittelwerth für die alkylirten Ester berechnet sich dagegen aus unseren Versuchen die Zahl 4.36; mit welchem Werth an der Differenz $4.6 - 4.36 = 0.24$ der Kohlenstoff und der Wasserstoff participiren, muss erst durch weitere Versuchsreihen aufgeklärt werden.

Aus der Colonne 12 (Dispersion) Schlüsse zu ziehen, halten wir — wegen der ganz unbedeutenden Unterschiede in den Werthen für z — als zu verfrüht. Wir beabsichtigen zunächst die substituirten Malonsäureester, von denen uns eine grosse Anzahl zur Verfügung steht, einer ähnlichen Untersuchung zu unterziehen und hoffen dabei insbesondere den Werth für die beiden Sauerstoffatome, um welche diese Ester ärmer sind als die besprochenen dreibasischen Ester, zu ermitteln.

Ferner sind Versuche im Gange, um die Reibungscoefficienten der genannten beiden Gruppen zu bestimmen, sowie auch die Verseifungsproducte vorgenannter Ester auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit einer Messung zu unterziehen.

96. C. A. Bischoff und A. von Kuhlberg: Versuche zur Darstellung alkylsubstituierter Tricarballoylsäuren.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

Nachdem sich ergeben hatte, dass die von dem Einen von uns zuerst zur Synthese der Bernsteinsäure¹⁾ benutzte Reaction mit so grossem Erfolg zur Gewinnung der mono-, di- und trisubstituirtten Bernsteinsäuren hatte verwendet werden können, schien es uns interessant zu erfahren, ob die früher²⁾ angegebene Synthese der Tricarballoylsäure auch ausgedehnt werden könnte auf die Darstellung der Alkyltricarballoylsäuren. Die Tricarballoylsäure war damals ge-

¹⁾ C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 44.

²⁾ C. A. Bischoff, loc. cit. S. 66.