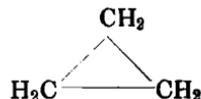
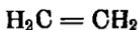


283. J. W. Brühl: Ueber das Trimethylen.

(Eingegangen am 11. Juni.)

In einer Reihe früherer Arbeiten habe ich gezeigt, dass die so genannten ungesättigten Verbindungen sich in spectrometrischer Beziehung, je nach ihrer chemischen Constitution, in verschiedener Weise verhalten. Bei denjenigen Körpern, in welchen Aethylen- oder Acetylengruppen vorhanden sind, stimmt die beobachtete Molecularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ und ebenso die beobachtete Moleculardispersion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} - \left(\frac{n_a^2-1}{n_a^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ niemals mit denjenigen Werthen überein, welche sich aus der empirischen Zusammensetzung a priori berechnen lassen. Man findet vielmehr ausnahmslos, dass die beobachteten Constanten grösser sind als die berechneten, und zwar ist das Increment, von anderen Einflüssen abgesehen, abhängig von der Anzahl vorhandener Aethylen- und Acetylengruppen. Ganz anders verhalten sich die alicyclischen Gebilde, das heisst ringförmige Verbindungen, in denen nur einfache, weder Aethylen-, noch Acetylenbindungen vorkommen. Bei solchen Körpern findet man, ebenfalls ganz ausnahmslos, zwischen der beobachteten Molecularrefraction und Moleculardispersion und den aus der empirischen Zusammensetzung ableitbaren Grössen eine sehr annähernde Uebereinstimmung. Dieses optische Verhalten kann zur chemischen Diagnose benutzt werden und es ist bekannt, dass man es seither in der That in zahlreichen Fällen als eines der Hilfsmittel zur Bestimmung der chemischen Constitution der organischen Körper mit Erfolg benutzt hat.

Die erwähnten Verhältnisse sind ursprünglich an Verbindungen mehr oder minder complicirter Zusammensetzung aufgefunden worden, über deren Structur nicht in allen Fällen — wie z. B. bei dem Benzol — Uebereinstimmung herrscht. Es war daher von besonderer Wichtigkeit die nachgewiesenen Regelmässigkeiten an Körpern einfachster Art, über deren Constitution keine Meinungsverschiedenheit besteht, zu prüfen. Diese einfachsten Verbindungen sind:



Für das Aethylen und das Acetylen habe ich vor Kurzem gezeigt¹⁾, dass nach den Beobachtungen von Dulong und von Mascart in der That die Molecularrefraction diejenigen Incremente ergibt,

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 13 ff. (1891).

welche schon früher von mir für die Aethylen- und die Acetylenbindung in den zusammengesetzteren Derivaten dieser Körper nachgewiesen worden sind. Blieb als drittes und letztes, und auch wohl als wichtigstes Glied in der Kette der Beweisführung das Trimethylen übrig.

Diesem Körper gebührt ein besonderes Interesse wegen seines thermischen Verhaltens. Nach Julius Thomsen ist nämlich die Verbrennungswärme des Trimethylens und des Propylens wenig verschieden, die Spannung in beiden Verbindungen also annähernd gleich. Zieht man von der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ das thermische Aequivalent von nCH_2 , nach Stohmann = $n156$ Cal. ab, so ergibt sich:

			Verbr. Wärme pro Gr. Mol. bei const. Druck Cal.	Differenz
Aethylen . . .	$C_2 H_4$ F		333.3	
	2 CH_2		312	+ 21.3
Propylen . . .	$C_3 H_6$ F		492.7	
	3 CH_2		468	+ 24.7
Trimethylen . .	$C_3 H_6$		499.4	
	3 CH_2		468	+ 31.4
Isobutylen . .	$C_4 H_8$ F		650.6	
	4 CH_2		624	+ 26.6
Trimethyläthylen	$C_5 H_{10}$ F		807.6	
	5 CH_2		780	+ 27.6

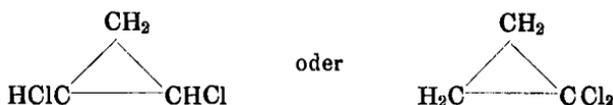
Wie man sieht, unterscheiden sich die Differenzen der Wärmewerthe von Propylen minus 3 CH_2 und von Trimethylen minus 3 CH_2 unter einander nicht mehr als die Abweichung zwischen anderen Differenzen für die homologe Reihe der Olefine beträgt. Würde man sich allein auf das thermische Verhalten stützen, so könnte man demnach mit einigem Grunde zu der Schlussfolgerung gelangen, das Trimethylen sei ein Homologon der Olefine.

Es war von vornherein nicht ausgeschlossen, dass die annähernd gleichen Spannungsverhältnisse im Propylen und Trimethylen sich auch in den spectrometrischen Constanten ausdrücken würden. Da für die flüssigen Derivate des Propylens — nämlich die Allylverbindungen — ein Refraktionsincrement von circa 1.8 und ein Dispersionsincrement von durchschnittlich 0.23 gefunden worden war, so konnten sich also möglicher Weise ähnliche Ueberschüsse auch für das Trimethylen ergeben. Die Feststellung des Thatbestandes war somit für die chemische Spectrometrie von fundamentaler Bedeutung.

Das gasförmige Trimethylen ist bisher in optischer Beziehung noch nicht untersucht worden. Als daher Herr Gustavson, bekannt

durch seine interessanten Arbeiten über das Trimethylen, vor Kurzem das flüssige zweifach gechlorte Trimethylen entdeckte¹⁾, wandte ich mich an denselben mit der Bitte, mir das kostbare Präparat zur optischen Untersuchung überlassen zu wollen. Der genannte Forscher war so liebenswürdig alsbald eine neue Probe der reinen Verbindung für mich darzustellen und mir zu übersenden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Der flüssige Aggregatzustand des Dichlortrimethylens erleichtert nicht nur im Allgemeinen die genaue Feststellung der optischen Verhältnisse, sondern gestattet insbesondere auch die Bestimmung der Dispersion für den Strahlungsumfang des Wasserstoffspectrums, was bisher bei gasförmigem Aggregatzustande noch nicht erreicht worden ist. Für die vorliegende Frage war aber die Ermittlung der Dispersionsconstanten von ebenso grosser Bedeutung als die der Refraktionswerthe.

Die mir übersandten 4 bis 5 ccm Dichlortrimethylen stellten eine vollkommen farblose, nach den Mittheilungen des Hrn. Gustavson zwischen 75 und 76° siedende Flüssigkeit dar. Ob die beiden Chloratome in dieser Verbindung $C_3H_4Cl_2$ an zwei verschiedene oder an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet sind, ist zur Zeit noch nicht sicher entschieden, doch ist nach Gustavson's Darlegungen²⁾ die letztere Annahme die wahrscheinliche. Für die hier zu lösenden Fragen ist es übrigens ohne entscheidende Bedeutung, welche der beiden möglichen Structurformeln



dem Dichlortrimethylen zukommt, da die Molecularrefraction und auch die Moleculardispersion durch derartige Stellungsisomerien nur in geringerem Grade beeinflusst wird.

Die Messung der physikalischen Constanten ergab nun folgende Resultate:

Dichte		Brechungsindices n bei 17.7°.					
d_4^{20}		K	Li	H $_{\alpha}$	N $_{\alpha}$		
1.2071		1.43494	1.43729	1.43751	1.44021		
$d_4^{17.7}$		Tl	H $_{\beta}$	H $_{\gamma}$	H $_{\delta}$		
1.2105		1.44292	1.44632	1.45131	1.45430		
\mathfrak{N}_{α}	\mathfrak{N}_{Na}	\mathfrak{N}_{γ}	$\mathfrak{N}_{\gamma} - \mathfrak{N}_{\alpha}$	\mathfrak{M}_{α}	\mathfrak{M}_{Na}	\mathfrak{M}_{γ}	$\mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha}$
0.2166	0.2178	0.2226	0.0060	24.05	24.18	24.70	0.65
berechnet für $C_3H_4Cl_2$:				23.54	23.70	—	0.61

¹⁾ G. Gustavson, Journ. für prakt. Chem. 42, 495 (1890).

²⁾ loc. cit. 500.

Schon ein erster Ueberblick lehrt, dass die Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Constanten durchgehends eine befriedigende ist. Man findet zwar in allen Fällen die beobachteten Werthe etwas grösser, doch erreichen die Ueberschüsse bei weitem nicht das Increment der Aethylenbindung, welches für die Molecularrefraction M_α ungefähr 1.8 und für die Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha$ beiläufig 0.23 beträgt.

Dass die bei dem Dichlortrimethylen vorkommenden Abweichungen von circa + 0.5 in Bezug auf die Refractive werthe M nur von Versuchsfehlern herrühren, darf man freilich nicht ohne weiteres annehmen, insofern nämlich bei dem vorliegenden Moleculargewicht 111 der Versuchsfehler in der Regel nicht den Betrag von 0.3 überschreitet, obwohl auch schon grössere Abweichungen beobachtet worden sind. Die Ursache der etwas vergrösserten Refractive werthe kann aber möglicher Weise auch zum Theil in der Häufung der beiden Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom — nach der wahrscheinlichen Structurformel des vorliegenden Körpers — liegen. Denn durch derartige Anhäufung wächst in der That, wie ich schon früher¹⁾ gezeigt habe, die Atomrefraction des Chlors. Sie ist zum Beispiel 5.89 im Aethylenchlorid, aber 5.97 im Aethylidenchlorid, 5.62 im Chloressigester, aber 5.99 im Dichloressigester.

Da der gewöhnliche Beobachtungsfehler in Bezug auf die Moleculardispersion ungefähr 0.03 bis 0.04 für das Moleculargewicht 111 erreicht, so ist also die hier gefundene Abweichung zwischen dem beobachteten und berechneten Werthe von $M_\gamma - M_\alpha$ eine vollkommen zulässige.

Die Molecularrefraction wie die Moleculardispersion ergibt also übereinstimmend, dass Dichlortrimethylen in optischer Beziehung kein Homologon der Olefine ist. Das Trimethylen verhält sich demnach im Gegensatz zum thermischen Befunde optisch wie chemisch nicht als ein Aethylenbindung enthaltender Körper, sondern als ein alicyclisches, gesättigtes Gebilde.

Welche grundlegende Bedeutung dieser Thatsache hinsichtlich der Anwendbarkeit der Spectrometrie für chemisch constitutive Forschungen zukommt, das braucht nach dem vorher Erörterten hier nicht weiter ausgeführt zu werden.

Wie Propylen und Trimethylen annähernd gleiche Wärmeenergien besitzen, so ist dies auch der Fall bei Aethylenoxyd, Propylenoxyd und den entsprechenden isomeren Olefinalkoholen, worauf ich erst vor Kurzem aufmerksam gemacht habe²⁾. Aus dem calorimetrischen Verhalten unmittelbar Schlüsse auf die chemische Constitution zu

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 176 (1891).

²⁾ J. W. Brühl: diese Berichte XXIV, 651 (1891).

ziehen, ist also vorerst noch ziemlich gewagt. Dass die eigenthümlichen Spannungszustände der Alkylenoxyde, welche sich thermisch documentiren, spectrometrisch nicht in Betracht kommen, habe ich ebenfalls kürzlich, und zwar an dem Epichlorhydrin gezeigt¹⁾. Wie die vorliegende Untersuchung ergab, ist auch der Spannungszustand im Trimethylen ohne merklichen Einfluss auf das spectrometrische Verhalten des Körpers. Dieser glückliche Umstand, dass im Wesentlichen die Bindungs- oder Sättigungszustände, nicht aber die Spannungsverhältnisse für das Refractions- und Dispersionsvermögen der Stoffe maassgebend sind, ermöglicht eben die allgemeinere Anwendbarkeit der spectrometrischen Untersuchungsmethode zum Zwecke der Constitutions-Bestimmung.

Es wird von Interesse sein zu ermitteln, wie sich das Dichlortrimethylen thermisch gegenüber den isomeren Propylenabkömmlingen verhält. Herr M. Berthelot in Paris, dem ich das von mir benutzte Präparat übergeben habe, hat es auf meine Bitte übernommen, diese Frage zu untersuchen.

Heidelberg, im Juni 1892.

284. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige ungesättigte Verbindungen der aromatischen Reihe²⁾.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

In meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass viele aromatische Verbindungen, welche die ungesättigte Seitenkette:



enthalten, sich mit salpetriger Säure zu krystallinischen Additionsproducten vereinigen, während den entsprechenden Propenylderivaten,



diese Eigenschaft abgeht. Im ersten Falle entstehen neben den Nitrositen anhydridartige Verbindungen, welche von den Nitrositen sich durch den Mindergehalt einer Molekel Wasser unterscheiden und

¹⁾ a. a. O. 656.

²⁾ Erste Mittheilung, diese Berichte XXIV, 3994.