

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}NO$.

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.95.

Gef. » » 81.51, » 5.77, » 5.82.

Das Methyl- α -phenyl- γ -chinolon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und verdünnten Säuren, schwerer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Es unterscheidet sich von dem α -Phenyl- γ -methoxychinolin auch dadurch, dass es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

172. P. Drude: Ein neuer physikalischer Beitrag zur Constitutionsbestimmung.

(Eingegangen am 6. April.)

Im Folgenden möchte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein eigenthümliches Verhalten der Substanzen gegenüber sehr schnell wechselnden elektrischen Kräften, sogenannten elektrischen Schwingungen, lenken, welches in hohem Maasse eine constitutive Eigenschaft ist, die dazu geeignet zu sein scheint, in manchen Fällen zur Prüfung auf die Constitution ausser anderen physikalischen Hilfsmitteln mit herangezogen zu werden.

Sehr viele Substanzen haben nämlich die Eigenschaft, die Energie elektrischer Schwingungen, die in ihnen erzeugt werden, zu absorbiren, d. h. in Wärme umzusetzen. Zunächst gehören hierher alle diejenigen, welche keine vollkommenen Isolatoren sind, sondern elektrische Leitfähigkeit besitzen. Dieser Einfluss der Leitfähigkeit ist aber um so geringer, je schneller die elektrischen Schwingungen sind. Bei den von mir angewandten, welche eine Schwingungszahl von 400 Millionen in der Secunde besitzen, ist z. B. die Leitfähigkeit von Wasser, welches der Wasserleitung entnommen ist, noch viel zu klein, um einen Einfluss zu äussern; bei wässrigen Kupfersulfat-Lösungen bewirkt die Leitfähigkeit hier erst merkliche elektrische Absorption, falls die Concentration etwa $\frac{1}{2}$ pCt. überschreitet. Bei allen organischen Verbindungen, um die es sich im Folgenden hauptsächlich handelt, kommt daher ihre Leitfähigkeit gar nicht in Betracht.

Nun habe ich schon vor einiger Zeit gefunden¹⁾, dass jene schnellen elektrischen Schwingungen von Alkoholen trotz ihrer geringen Leitfähigkeit ganz auffallend stark absorbirt werden. So absorbirt z. B. Amylalkohol etwa so stark, wie ein wässriger Electrolyt von 20000 mal grösserer Leitfähigkeit. Diese auffallende

¹⁾ Vgl. Ber. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Cl. 1895, p. 329. Abhandl. ibid. Bd 23, p. 1, 1896; Wied. Ann. 58, p. 1, 1896.

Erscheinung soll anomale elektrische Absorption genannt werden. — Im Gegensatz zu der normalen, nur durch die Leitfähigkeit bedingten Absorption zeigt sich, dass die anomale Absorption mit abnehmender Schwingungszahl abnimmt; ich würde die Erscheinung gar nicht wahrgenommen haben, wenn ich wesentlich langsamere elektrische Schwingungen angewandt hätte. Für noch schnellere Schwingungen, als die von mir benutzten, würde wahrscheinlich die anomale elektrische Absorption noch stärker hervorgetreten sein. Da indess die Beobachtungsmethode dann grössere Schwierigkeiten verursacht, so habe ich mich zunächst darauf beschränkt, zu untersuchen, welche Substanzen bei der genannten Schwingungszahl von circa 400 Millionen in der Secunde anomale elektrische Absorption zeigen.

Man bemerkt sofort, dass diese Erscheinung eine constitutive Eigenschaft der Körper ist, denn sämmtliche Alkohole besitzen sie sehr stark, die mit ihnen isomeren Aether aber absolut nicht. Das bisher gewonnene Hauptresultat will ich gleich voranschicken, dass, mit Ausnahme des Wassers, alle hydroxylhaltigen Flüssigkeiten anomale elektrische Absorption besitzen, die hydroxylfreien dagegen im Allgemeinen nicht. Von letzterem Satze scheinen in gewissen Fällen Ausnahmen zu bestehen, die weiter unten angegeben werden sollen. Für feste Körper besteht obige Regel zuweilen, aber vielleicht nicht immer, indem hydroxylhaltige Körper im festen Zustande vielleicht nicht immer absorbiren. Das Nähere hiervon ist weiter unten angegeben. Ich habe übrigens feste Körper noch nicht zahlreich daraufhin geprüft.

Bei der Untersuchung bin ich wesentlich unterstützt worden durch das bereitwilligste Entgegenkommen der Herren Professoren W. Wislicenus in Würzburg, J. Wislicenus in Leipzig, M. Guthzeit in Leipzig, L. Claisen in Aachen, O. Wallach in Göttingen, welche mich auf die gerade chemisch interessantesten Körper aufmerksam gemacht und sie mir zur Verfügung gestellt haben. Ich möchte diesen Herren hier meinen aufrichtigen Dank aussprechen; ohne ihre Unterstützung hätte meine Arbeit gerade diejenigen Fragen nicht beantworten können, die für den Chemiker am ehesten vielleicht von einigem Interesse sein können.

Ich hoffe, dass sich auf diesem Wege zu anderen, bewährten physikalischen Methoden ein weiterer Beitrag zur Untersuchung der Tautomerie gewinnen lässt, der den Vortheil bietet, schon mit qualitativer Untersuchung nach einer einfachen Methode binnen wenigen Minuten, ohne eine eigentliche Messung auszuführen, das Resultat zu liefern und auch auf stark concentrirte Lösungen, zum Theil auch auf feste Körper anwendbar ist. Bei der Einfachheit der Methode

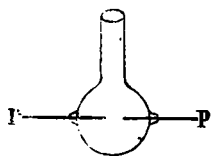
hoffe ich, dass die sich dafür interessirenden Chemiker sie selbst in die Hand nehmen werden, um sie auf mehr Substanzen anzuwenden, als ich es bisher gethan habe.

Methode.

Die Methode und den Apparat¹⁾ will ich hier nur kurz beschreiben, da ich demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie eine ausführlichere Beschreibung zu geben hoffe, um dann zugleich noch andere Resultate, nämlich die Messung der Dielektricitätsconstanten, mitzutheilen.

Die elektrischen Schwingungen werden hergestellt, indem zwischen zwei halbkreisförmig gebogenen Drähten (der Erreger) durch Verbindung mit den Polen eines Inductions-Apparats Funken überschlagen. Die Drähte umspannen eine Kreisfläche von 5 cm Durchmesser. Sie sind nahe umgeben von einer kreisförmig gebogenen Drahtleitung, die in zwei parallele, 25 cm lange, dünne Messingröhren ausläuft, in denen sich posaunenartig zwei durch ein Ebonitstück S am einen Ende verbundene Kupferdrähte verschieben lassen.

An diesem Ende wird auch ein Glaskölbchen mit eingechnolzenen Platindrähten PP auf die Drähte aufgesetzt, welches die zu untersuchenden Flüssigkeiten aufnimmt. Die Figur stellt das Kölbchen in natürlicher Grösse dar, es ist nur $\frac{1}{4}$ cm³ Substanz erforderlich. Am Anfang der Messingröhren (d. h. nach dem Erreger zu) ist ein zur Erde abgeleiteter Metallbügel B quer über sie gelegt, 15 cm dahinter eine gut luftleer gepumpte Glasröhre. Dieselbe hat die Eigenschaft, ein im dunklen Zimmer gut beobachtbares Leuchten zu zeigen, wenn hinter dem Metallbügel B lebhaft elektrische Schwingungen bestehen. Ob dies nun der Fall ist oder nicht, hängt einmal von der Entfernung des Glaskölbchens von dem Metallbügel B ab, andererseits auch vom Absorptionsvermögen der das Glaskölbchen füllenden Flüssigkeit. Absorbirt diese nicht, so giebt es stets eine bestimmte Lage des Glaskölbchens, bei der die Vacuumröhre gut leuchtet. Absorbirt dagegen die Flüssigkeit, so kann man eine solche Lage nicht finden. Die Vacuumröhre leuchtet entweder gar nicht auf, oder nur wesentlich schlechter bei einer bestimmten Lage des Glaskölbchens. Die Untersuchung besteht also einfach nur darin, dass das mit Flüssigkeit (oder festem Körper) ge-



.....

¹⁾ Das Wesentliche habe ich schon in den Ber. d. Königl. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Cl. 1896, Heft V angegeben. Vgl. auch Naturw. Rundschau, 1897, p. 1, 17. Der Apparat ist vom Mechaniker Donner des Leipziger physikalischen Instituts zu beziehen.

füllte Glaskölbchen am Ende auf die verschiebbaren Kupferdrähte aufgesetzt wird, und dann das Ebonitstück S mit der Hand hin- und hergeschoben wird, wobei der Beobachtungsraum zu verdunkeln ist.

Leuchtet die Vacuumröhre bei einer gewissen Lage von S ebenso gut auf, wie wenn ein zweiter Metallbügel B' an einer bestimmten Stelle über die verschieblichen Kupferdrähte gelegt wird, so absorbiert die Substanz im Glaskölbchen nicht; leuchtet die Röhre nur schlechter, als bei übergelegtem Metallbügel B', so absorbiert die Substanz. Bei starker Absorption leuchtet eventuell die Vacuumröhre überhaupt nicht auf. Man kann die Stärke der Absorption quantitativ ausdrücken, wenn man vergleicht, eine wie stark concentrirte wässrige Lösung eines Elektrolyten, z. B. von Kochsalz, gleiches Leuchten der Vacuumröhre veranlasst, d. h. gleiche Absorption mit der zu untersuchenden Substanz besitzt. Auf die besondere Natur des Elektrolyten kommt es nicht an; dessen Absorption hängt nur von der Leitfähigkeit der Lösung ab.

Zur quantitativen Messung der Absorption ist nun allerdings auch noch die Lage des Glaskölbchens zu berücksichtigen, bei der das mehr oder weniger gute Leuchten der Vacuumröhre eintritt¹⁾. Hierauf will ich mich aber hier nicht näher einlassen, da es im Folgenden nicht auf die quantitative Messung ankommt, sondern nur darauf, ob überhaupt merkliche Absorption vorhanden ist oder nicht. Zur Kennzeichnung ihrer Abstufung will ich nur die Worte: »sehr gering, gering, stark, sehr stark« benutzen. »Sehr starke« Absorption bedeutet, dass die Vacuumröhre bei der beschriebenen Versuchsmethode überhaupt nicht leuchtet. Man kann meist ein schwaches Leuchten wieder erhalten, falls man, anstatt eines geraden (2 cm langen) Metallbügels B einen längeren (4—5 cm langen) gebogenen Bügel B über die Messingröhrchen legt. »Starke« Absorption bedeutet, dass bei gradem Metallbügel B die Vacuumröhre nur zum schwachen Leuchten gebracht werden kann. »Geringe« Absorption bedeutet, dass bei gradem B das Leuchten zwar gut ist, aber nur dann, wenn die Erreger-Funken möglichst kräftig sind. »Sehr geringe« Absorption ist nur bei grosser Empfindlichkeit (kleinen Erreger-Funken) überhaupt bemerklich.

¹⁾ Aus dieser Lage kann man auch durch Vergleich mit Aich-Flüssigkeiten die Dielektricitätsconstante der Flüssigkeit in Glaskolben sofort ablesen. Dies soll an anderer Stelle genauer beschrieben werden. Hier mag nur die Bemerkung von Nutzen sein, dass sehr kleine Werthe der Dielektricitätsconstanten sich dadurch kennzeichnen, dass jene Lage, bei der das mit Flüssigkeit beschickte Glaskölbchen das beste Leuchten der Vacuumröhre veranlasst, sich wenig von der betreffenden Lage unterscheidet, wenn das Glaskölbchen leer, d. h. mit Luft angefüllt, ist.

Resultate.

Ich gebe im Folgenden die Resultate für sämtliche Substanzen, die ich untersucht habe, an. Ich schicke voran verhältnismässig einfach gebaute Körper, die zur Bestätigung des schon oben ausgesprochenen Gesetzes dienen, und deren Constitution wohl keinen Anlass zur Diskussion giebt. Dieselben wurden von Kahlbaum bezogen und ohne weitere Reinigung untersucht. Es ist übrigens zu bemerken, dass erst starke Verunreinigungen, die etwa 2 pCt. überschreiten, durch Veränderung der Absorption sich bemerklich machen können. Es wurde dies constatirt an Mischungen von Wasser mit Aethylalkohol, Amylalkohol oder Glycerin, von denen namentlich die letzteren sehr stark absorbiren.

Falls weiter nichts bemerkt ist, wurde bei Zimmertemperatur (etwa 19°) beobachtet. Bei allen folgenden Körpern ist die elektrische Leitfähigkeit so gering, dass sie »normale« elektrische Absorption nicht bewirken kann, cf. oben pag. 940. Wenn also elektrische Absorption auftritt, so ist sie anomal.

Nicht-absorbirende Flüssigkeiten.

Die mit einem * bezeichneten Körper absorbiren »sehr gering«. Sie sind hier unter den nicht absorbirenden Körpern aufgeführt, weil die Absorption überhaupt nur bei genauer Prüfung bemerklich ist, d. h. wenn die Wirkung des Inductionsapparates in gewisser Weise abgeschwächt ist, indem die Erreger-Funken klein gemacht werden.

Aether: Aethyl-, Amyl-Aether.

Ester. Formiate: Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amyl-Formiat.

Acetate: Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- (normal), Isobutyl-, Amyl-, Propionate: Aethyl-Propinat. [Phenyl-Acetat.

Butyrate: Aethyl-Butyrat.

Valerate: Aethyl-Valerat.

Benzoate: Methyl-, Aethyl-¹⁾, Isobutyl-, Amyl-* Benzoat.

Ketone: Aceton²⁾, Methyläthyl-, Diäthyl-, Methylpropyl-, Methylbutyl- (tertiär), Dipropyl-, Methylhexyl-Keton, Acetophenon.

Aldehyde: Acet-, Propyl-, Valer-, Benz-Aldehyd*.

Benzolderivate: Benzol, Toluol, Xylol (*o*-, *m*-, *p*-), Isopropylbenzol (Cumol).

Halogenhaltige Substanzen: Aethyljodid, Aethylbromid, Acetylchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Chloral, Chloroform, Bromoform.

Andere Körper: Wasser, Schwefelkohlenstoff, Anilin*, Benzonitril*, Benzylcyanid*, Aethylnitrat.

¹⁾ Der direct untersuchte Körper verhielt sich ebenso, wie der im Laboratorium des Hrn. J. Wislicenus gereinigte.

²⁾ Aus der Bisulfitverbindung.

Diese hier angeführten Körper enthalten in der That, abgesehen von Wasser (vgl. dazu die Bemerkungen weiter unten), keine Hydroxyl-Gruppe. Die geringe Absorption des Benzaldehyd wird, wie ich vermthe, an gewissem Gehalt an Benzoëssäure liegen, da sich diese schon von selbst an der Luft bildet.

Absorbirende Flüssigkeiten.

| Name | Absorption |
|----------------------------------------------|-------------|
| Alkohole: Methyl- ¹⁾ | Gering |
| Aethyl- | Sehr stark |
| Propyl- | » » |
| Isopropyl- | » » |
| Butyl- (normal) | » » |
| (secundär) | » » |
| (tertiär) | » » |
| Isobutyl- | » » |
| Amyl- | » » |
| Heptyl- | » » |
| Allyl- | Gering |
| Glycerin- | Sehr stark |
| Benzyl- | » » |
| Säuren: Ameisen- ²⁾ | Stark |
| Essig- ²⁾ | Gering |
| Propion- | » |
| Butter- ³⁾ (normal) | Sehr gering |
| Isobutter- | » » |
| Valerian- (normal) | » » |
| Isovalerian- | » » |
| Milchsäure | Sehr stark |
| Chloralhydrat | Gering |
| Phenol ⁴⁾ (mit H ₂ O) | Sehr stark |
| Phenol ⁵⁾ (ohne H ₂ O) | Gering |
| Salicylaldehyd | » |
| Kreosol | Sehr stark |
| Aethylphenylketon | Gering |
| Monobromnaphthalin | » |

Die in dieser Tabelle angeführten Körper enthalten mit Ausnahme der beiden letzten sämmtlich die Hydroxylgruppe. Abgesehen von den hochmolekularen Fettsäuren: Buttersäure und Valeriansäure, ist

¹⁾ Acetonfrei. ²⁾ Umkrystallisirt. ³⁾ Aus Aethylbutyrat.

⁴⁾ Wenig Wasser zugesetzt, sodass es bei Zimmertemperatur flüssig war.

⁵⁾ Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, t = 55° C.

die Absorption bei allen so beträchtlich, dass der Unterschied ihres Verhaltens gegenüber den nicht absorbirenden Körpern der ersten Tabelle schon bei roher Beobachtung sofort in die Augen springt. Was jene Fettsäuren anbelangt, so scheint mir der Grund ihrer geringen Absorption in dem kleinen Werthe ihrer Dielektricitätsconstanten (2.7 bis 2.5) zu liegen¹⁾. So wie nämlich etwas Wasser zugesetzt wird, welches an sich nicht absorbirt, aber die Dielektricitätsconstante bedeutend erhöht, so wächst die Absorption bedeutend. Ein Gemisch von 4 Volum Buttersäure und 1 Volum Wasser hatte »starke« (die Bezeichnung vgl. oben S. 943) Absorption. In der starken Abnahme der Dielektricitätsconstante der Fettsäuren mit wachsendem Molekulargewicht liegt vielleicht auch der Grund für die Erscheinung, dass bei den Fettsäuren die Absorption überhaupt mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt, während sie bei den Alkoholen anfänglich bedeutend zunimmt. Bei letzteren nimmt zwar auch die Dielektricitätsconstante mit wachsendem Molekulargewicht ab, aber wesentlich schwächer, als bei den Fettsäuren.

Was die Absorption der Alkohole anbelangt, so hat sich bei quantitativer Messung (durch Vergleich mit wässrigen Kochsalzlösungen) herausgestellt, dass bei den Anfangsgliedern der Reihe der gesättigten Alkohole die Absorption mit wachsendem Molekulargewicht stark zunimmt. Dabei absorbirt Propylalkohol stärker, als Isopropylalkohol; von den Butylalkoholen hat der secundäre die kleinste Absorption, die drei anderen (incl. Isobutylalkohol) haben stärkere, untereinander nicht sehr verschiedene Absorption.

Auffallend ist die geringe Absorption des ungesättigten Allylalkohols.

Was nun die bisherigen Ausnahmen der Regel, dass die Absorption von der Anwesenheit der Hydroxylgruppe bedingt werde, anbelangt, so sind da einerseits Wasser, andererseits Aethylphenylketon und Monobromnaphthalin vorhanden. Besonders auffallend ist, dass Wasser trotz sehr grosser Dielektricitätsconstante (81) und Hydroxyl-Gruppe nicht absorbirt. Wasser zeigt ja in mancher Hinsicht auffallende physikalische Eigenschaften. Röntgen²⁾ betrachtet es deshalb als Gemisch zweier verschiedener Arten von Molekülen. Brühl³⁾ erklärt die grosse dissociirende Kraft des Wassers durch Annahme der Vierwerthigkeit des Sauerstoffatoms, so dass im Wasser-Molekül zwei ungesättigte Valenzen vorhanden wären. Vielleicht könnte man von letzterer Grundlage aus einen allgemeineren Gesichtspunkt für

¹⁾ Theoretisch ist plausibel, dass die anomale Absorption bei kleiner Dielektricitätsconstante weniger stark auftreten kann.

²⁾ W. C. Röntgen, Wied. Ann. 45, S. 91, 1892.

³⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, S. 514, 1895.

die hier beobachteten Ausnahmefälle gewinnen. Beim Allylalkohol ist die Absorption auffallend klein. Man könnte nun zwar nicht behaupten, dass ungesättigte Verbindungen oder das Auftreten mehrfacher Bindungen stets die Absorption herabsetzen, denn Benzylalkohol hat sehr starke Absorption, man kann vielleicht aber behaupten, dass beim Auftreten mehrerer ungesättigter Valenzen am ehesten Ausnahmen von der Regel zu erwarten sind, dass anomale Absorption stets und nur durch die Hydroxylgruppe verursacht sei.

Man gewinnt dadurch, wenn man sich auf den Brühl'schen Standpunkt hinsichtlich der Constitution des Wassers stellt, eine gemeinsame Zusammenfassung der drei bisher gemachten Ausnahmen (Wasser, Aethylphenylketon, Monobromnaphtalin), wobei allerdings Aethylphenylketon immer noch merkwürdig bleibt, da die Anwesenheit einer Phenyl-Gruppe unsere Regel sonst nicht zu stören scheint.

Dass aber bei Auftreten zahlreicher ungesättigter Valenzen Unregelmässigkeiten vorkommen können, werden wir später noch in anderen Fällen (beim Dibenzoylmethan z. B.) sehen.

Verhalten fester Körper.

Es ist bemerkenswerth, dass auch im festen Zustande zum Theil bedeutende anomale Absorption wahrgenommen wird. Trotzdem wird das Verhalten fester Körper ein weniger zuverlässiges Kriterium für Vorhandensein der Hydroxyl-Gruppe sein, als das Verhalten flüssiger Körper, weil, wie weiter unten angegeben wird, manche feste Körper im festen Zustande nicht oder nur sehr wenig absorbiren, während sie es im flüssigen Zustande stark thun, ohne dass man Ursache hätte, eine verschiedene Constitution im flüssigen und im festen Zustande anzunehmen. Vielleicht hängt dies wiederum damit zusammen, dass die Dielektricitätsconstante im festen Zustande oft sehr klein ist. (Vgl. die Bemerkungen oben auf S. 946).

Ich bespreche zunächst nur die Beobachtungen, welche ich an einigen der bisher angeführten Körper gemacht habe.

Benzol absorbirt weder im festen Zustande, noch wenn die Krystalle schmelzen, so dass gleichzeitig auch Flüssigkeit vorhanden ist.

Ameisensäure und Essigsäure absorbiren fest (bei $t = -5^{\circ}$ z. B.) »sehr stark«, besonders letztere wesentlich beträchtlicher, als im flüssigen Zustande. Bei allmählichem Erwärmen und Schmelzen geht die Absorption continuirlich in die geringeren Werthe bei den Flüssigkeiten über. Feste Ameisensäure hat einen sehr hohen Werth

ihrer Dielektricitätsconstanten (etwa 19), für Eisessig ist sie etwas grösser als 4¹⁾.

Chloralhydrat absorbirt fest »gering«. Seine Dielektricitätsconstante ist 3.3. — Flüssig auf $t = 65^{\circ}$ erhitzt, ist die Absorption ebenfalls gering, ein wenig stärker, als im festen Zustande. Wenn es sich von $t = 65^{\circ}$ an abkühlt, so dass sich Krystalle abscheiden, so wird die Absorption »stark«. Wenn die ganze Masse erstarrt zu sein scheint, so ist die Absorption zunächst immer noch stark. Erst nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde wird die »geringe« Absorption des wirklich festen Zustandes erreicht. Diese Erscheinungen erklären sich so, dass die Absorption des flüssigen Chloralhydrates einen beträchtlichen Temperaturcoefficienten besitzt. Die Absorption nimmt mit wachsender Temperatur ab. Dies Gesetz wird bei fast allen, daraufhin untersuchten Körpern mit wenig Ausnahmen, die aber deshalb um so bemerkenswerther sind (cf. unten), bestätigt. Das feste Chloralhydrat hätte hier also entschieden eine wesentlich kleinere Absorption, als flüssiges Chloralhydrat von gleicher Temperatur.

Phenol bietet ganz ähnliche Erscheinungen, wie Chloralhydrat; sie sind noch leichter zu studiren, da Phenol sich leicht im flüssigen, unterkühlten Zustande erhält. In solchem (bei $t = 25^{\circ}$ z. B.) absorbirt es »sehr stark«; als fester Körper absorbirt es »gering«, fast sogar »sehr gering«. (Seine Dielektricitätsconstante ist 4.3 im festen Zustande.) Als Flüssigkeit bei $t = 50-60^{\circ}$ absorbirt es »gering«. Auch bei $t = 90^{\circ}$ ist noch »geringe« Absorption vorhanden. Diese wird aber bei weiterer Erhitzung²⁾ immer kleiner.

Die »starke« Absorption des wenig Wasser enthaltenden Phenols, das bei $t = 20^{\circ}$ als Flüssigkeit untersucht ist, erklärt sich ebenfalls durch die starke Temperatur-Abhängigkeit der Absorption im flüssigen Zustande³⁾. Aus demselben Grunde absorbirt eine etwa 50-procentige Lösung in Aethyläther (der für sich nicht absorbirt) bei $t = 20^{\circ}$ »stark«.

Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur.

Im Allgemeinen nimmt, wie schon vorhin bemerkt wurde, die anomale elektrische Absorption mit wachsender Temperatur ab.

¹⁾ Thwing (Zeitschr. f. phys. Chem. 14, S. 292, 1894) giebt 2.8 an. — Nach meinen Messungen sind die Thwing'schen Zahlen sehr oft zu corrigiren.

²⁾ Wenn es zum Sieden erhitzt war, und sich dann wieder abkühlt, so zeigt es durchaus die früheren Eigenschaften. Ein etwaiger sehr geringer Wassergehalt kann daher als solcher keinen Einfluss geben.

³⁾ Ausserdem bewirkt vielleicht auch die Vergrößerung der Dielektricitätsconstante stärkeres Hervortreten der anomalen Absorption (cf. oben S. 946 die Bemerkung bei der Buttersäure).

Ausser bei Chloralhydrat und Phenol möchte ich hier folgende Fälle anführen (complicirtere Körper folgen weiter unten):

Aethylalkohol ändert seine Absorption von 12° – 35° sehr wenig.

Amylalkohol, welcher bei $t = 20^{\circ}$ »sehr stark« absorbirt, absorbirt bei $t = 85^{\circ}$ zwischen »stark« und »gering«.

Glycerin, welches bei $t = 20^{\circ}$ »sehr stark« absorbirt, absorbirt bei $t = 90^{\circ}$ fast nur »gering«.

Bei Essigsäure nimmt die Absorption mit Temperaturerhöhung nur wenig ab.

Bei einer Mischung von Propionsäure und Wasser, die 14 Gewichtsprocente Wasser enthielt, war etwas stärkere Temperatur-Veränderlichkeit der Absorption wahrzunehmen, als bei reiner Essigsäure.

Nach der Erwärmung wurden die Substanzen wieder im abgekühlten Zustande beobachtet. Es traten dann die ursprünglichen Werthe auf. Dies gilt auch von den weiter unten angeführten Körpern, welche bei verschiedenen Temperaturen untersucht wurden. In keinem Falle war thermische Nachwirkung zu beobachten.

Nachdem im Vorstehenden aus dem Verhalten verhältnissmässig einfach zusammengesetzter Körper das Gesetz mit wenig Ausnahmen bestätigt ist, dass die anomale elektrische Absorption nur von dem Auftreten der Hydroxyl-Gruppe im Molekül abhängt, soll im Folgenden das Verhalten complicirter gebauter Körper untersucht werden, einmal um zu sehen, ob es sich auch hier bei Körpern unzweifelhafter Constitution bewährt, andererseits um einen physikalischen Beitrag zur Wahrscheinlichmachung bestimmter Constitutionsformeln in zweifelhafteren Fällen zu liefern. Wenn die Temperatur nicht angegeben ist, beträgt sie etwa 19° C. Zur Kennzeichnung der Herkunft der Substanzen dienen die vorgesetzten Zeichen. Die mit \times bezeichneten Körper wurden mir von Herrn W. Wislicenus geliefert, die $\times\times$ von Herrn J. Wislicenus, die $+$ von Herrn L. Claisen, die $++$ von Herrn O. Wallach, die \circ von Herrn M. Guthzeit. Die unbezeichneten Substanzen sind von Kahlbaum bezogen.

\times Phenyllessigsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Sdp. 226° , absorbirt nicht, was mit der Formel im Einklang steht.

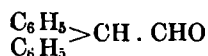
Phenyllessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Schmp. 76° , Sdp. 262° , fest ($t = 20^{\circ}$) absorbirt »sehr gering«, flüssig ($t = 85^{\circ}$) absorbirt »sehr gering«, allerdings etwas mehr, als im festen Zustande. Hier kennzeichnet sich also die Anwesenheit der Hydroxyl-Gruppe nicht deutlich durch Absorption. Es kommen hier wahrscheinlich zwei Umstände zusammen, welche die Kleinheit der Absorption im flüssigen Zustande bewirken, einmal die hohe Beobachtungstemperatur, andererseits eine verhältnissmässig kleine Dielektricitätsconstante (4.0). Es

wäre dies zu prüfen, wenn man diesen Körper durch einen nicht allzu beträchtlichen Zusatz einer anderen, nicht absorbirenden Substanz, die womöglich noch die Dielektricitätsconstante der Mischung erhöht, aber keine Constitutions-Veränderungen bewirkt, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig machen könnte. Dann müsste die Absorption stärker sein. Im festen Zustande ist die Dielektricitätsconstante noch kleiner (3.1), als im flüssigen.

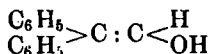
× Lävulinsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Sdp. 200° , absorbirt nicht, was mit der Formel im Einklang steht.

× Phenylacetaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, Sdp. 96° bei 23 mm, absorbirt »sehr gering«, fast etwas stärker, als Phenyllessigsäure. Da aber seine Dielektricitätsconstante (4.8) grösser ist, als die der letzteren (4.0) und es als Flüssigkeit bei Zimmertemperatur beobachtet wurde, so würde das Verhalten trotzdem eher auf die angegebene Constitution, als auf eine, die OH-Gruppe enthaltende schliessen lassen. Damit steht die Brühl'sche Prüfung auf Molekularrefraction¹⁾ im Einklang. — Immerhin kann man hier aus der elektrischen Absorption nicht eine ganz sichere Antwort auf die Constitution erlangen, was vielleicht auch mit der leichten Zersetzlichkeit der Aldehyde zusammenhängt. Das Präparat war auch etwas dickflüssiger, als zur Zeit seiner Herstellung $\frac{5}{4}$ Jahre vor der Untersuchung.

× Diphenylacetaldehyd, absorbirt »sehr stark«. Ausser der Formel



ist schon die zweite als möglich ins Auge gefasst worden:

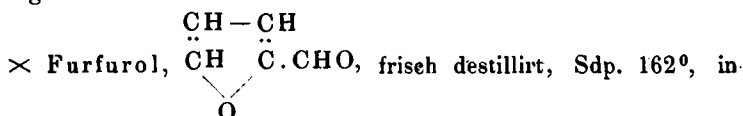


Die Absorption würde für letztere sprechen. Nach Ansicht des Hrn. W. Wislicenus ist aber dieser Körper hier ausser Betracht zu lassen, da er sich verändert haben kann. (Er ist einige Monate vorher dargestellt.) Ich führe ihn nur der Vollständigkeit halber an, weil ich keine Beobachtung unterdrücken will.

× Phtalid, $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{O}$, Schmp. 73° , fest ($t = 20^\circ$) absorbirt nicht, flüssig ($t = 80^\circ$) absorbirt nicht. Wenn die Flüssigkeit durch Abkühlen allmählich erstarrt, so tritt zunächst ziemlich erhebliche (fast »starke«) Absorption ein. Dieser Fall ist sehr bemerkenswerth. Da wohl kaum an der Richtigkeit der Formel zu zweifeln ist, so lehrt dieser Fall, dass inhomogene Substanzen (Mischung von Flüssigkeit und festem Körper) trotz Abwesenheit der Hydroxyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 220.

gruppe absorbiren können. Hierfür giebt es auch eine einfache theoretische Erklärung, die mich aber hier zu weit führen würde ¹⁾. Beim Phtalid ist in der That eine besonders starke Inhomogenität eines Gemisches von Flüssigkeit und Krystallen in elektrischer Hinsicht vorhanden, da die Dielektricitätsconstante der Flüssigkeit von dem hohen Werthe 36 beim Erstarren in den beträchtlich kleineren Werth 4 übergeht.



zugeschmolzener Glasröhre einige Tage aufbewahrt, sofort nach dem Oeffnen derselben untersucht, Absorption »sehr gering«. (Bedeutung der Bezeichnung cf. oben pag. 943.) Das Verhalten entspricht also fehlender Hydroxylgruppe, zumal die Dielektricitätsconstante sehr gross ist (39.4).

Diphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 26° , Sdp. 261° , absorbirt nicht, weder fest, noch flüssig, noch beim Uebergang. Die Dielektricitätsconstante ändert sich kaum beim Schmelzen (vergl. die Bemerkung beim Phtalid), sie ist aber immer sehr klein (etwa 2.8).

Kohlensäurediäthylester, $\text{CO} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdp. 126° , absorbirt nicht, was der Formel entspricht.

Acetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, frisch destillirt, Sdp. 99° (anstatt 104), absorbirt nicht, was der Formel entspricht.

Oxalsäuredimethylester, $\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$, Schmp. 54° , Sdp. 163° , absorbirt weder fest, noch flüssig, noch beim Uebergang (Gemenge von Flüssigkeit und Krystallen). Er verhält sich also gemäss der Formel.

Oxalsäurediäthylester, $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, Sdp. 186° , absorbirt nicht, was der Formel entspricht.

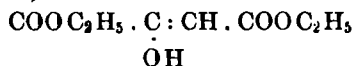
Acetessigsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, absorbirt nicht oder höchstens »sehr wenig«. Sein Verhalten ändert sich kaum merklich mit der Temperatur, bei $t^{\circ} = 6^{\circ}$ absorbirt er »sehr wenig«, bei $t = 80^{\circ}$ absorbirt er nicht. In Anbetracht seiner grossen Dielektricitätsconstante (16) ist die oben stehende Formel als sicher bestätigt anzusehen, im Gegensatz zur Enolformel. Diese phy-

¹⁾ Auf eigenthümliche elektrische Eigenschaften inhomogener Gemenge, nämlich auf »elektrische Rückstandsbildung«, hat schon Maxwell (Elektric. u. Magnet. Deutsch von Weinstein-Berlin 1883, Bd. 1, p. 471) hingewiesen.

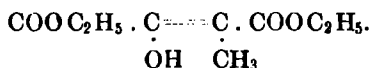
sikalische Methode liefert also dasselbe Resultat wie die Molekular-Refraction ¹⁾ und Molekular-Rotation ²⁾.

Malonsäureäthylester, Sdp. 198°, absorbiert nicht, weder bei $t = 6^\circ$, noch bei $t = 22^\circ$. Dielektricitätsconstante ziemlich gross (7.7). Die Formel $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ist also als sicher bestätigt anzusehen, im Einklang mit Brühl ³⁾.

× Oxallessigsäureäthylester, aus der Kupferverbindung dargestellt. Es wurden zwei destillierte Präparate untersucht, ein nicht destilliertes. Sie verhielten sich alle gleich, die Absorption war von $t = 10-80^\circ$ »sehr stark«, selbst bei 90° war sie noch »stark«, d. h. ein ganz wenig schwächer, als bei 80° . Dies spricht also im Einklang mit Brühl ⁴⁾ und mit chemischen Gründen für die Enolform:

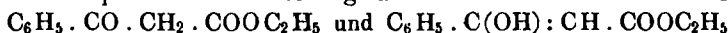


× Oxalpropionsäureäthylester, Sdp. 137—138° bei 23 mm Druck, absorbiert bei 13° »sehr stark«, bei 80° »gering«. Abgekühlt absorbiert er wieder »sehr stark«. Es spricht dies also für die Enolformel:



Die Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur ist hier wesentlich stärker, als beim vorigen, auch ist die Absorption bei $t = 20^\circ$ etwas geringer, als beim vorigen.

Benzoylessigsäureäthylester, frisch im Vacuum destilliert, absorbiert bei -4° und 20° »sehr stark«. Bei 65° ist die Absorption »sehr gering«, bei 75° verschwindet sie ganz. Durch Abkühlen erhält man die alten Werthe. Diese sehr starke Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur, die beim Vergleich mit den anderen hier aufgeführten Körpern auffallend ist, da schon bei 65° die Absorption »sehr gering« ist, während sie noch bei 20° »sehr stark« ist, steht im guten Einklang mit der auf Grund der magnetischen Rotation von Perkin ⁵⁾ gewonnenen Ansicht, dass der Körper bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischung der Ketoform und der Enolform:



ist, und dass mit wachsender Temperatur eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach Seite der Ketoform eintritt. Nach Perkin soll zwar bei 100° noch keine vollständige Ketsisation eingetreten

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 25, p. 366, 1892. — Journ. prakt. Chem. 50, p. 159, 1894.

²⁾ W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. 61, p. 808, 1892.

³⁾ J. W. Brühl, Journ. prakt. Chem. 50, p. 179, 1892.

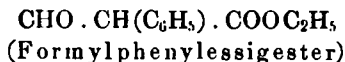
⁴⁾ l. c. p. 177.

⁵⁾ W. H. Perkin, l. c. p. 831.

sein; dem widerspricht hier das Verschwinden der Absorption bei 75° nicht, denn es ist zu berücksichtigen, dass trotz Anwesenheit der Hydroxylgruppe die Absorption bei höherer Temperatur, wie die anderen hier beobachteten Fälle lehren, im Allgemeinen ziemlich bedeutend kleiner wird. — Zur weiteren Bestätigung der Ansicht, dass es sich hier um ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Körpern handelt, kommt hinzu das abnorme Verhalten der Dielektricitätsconstante, da diese beim Erwärmen grösser wird, während sie bei anderen Körpern fast ohne Ausnahme (von denen weiter unten die Rede sein wird) beim Erwärmen abnimmt. Die Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante von der Temperatur scheint hier zudem nicht in einer continuirlichen Aenderung in einem Sinne zu bestehen; ich habe dies allerdings noch nicht vollständig und genügend scharf untersucht.

× Inactiver Aepfelsäureäthylester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Sdp. 150° »sehr stark«, was der Formel entspricht.

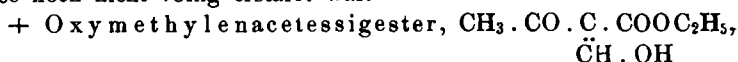
× Oxymethylenphenyllessigsäureäthylester, $\text{CH}(\text{OH}) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, erhält sich, nachdem er bei 75° geschmolzen ist, zunächst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur flüssig¹⁾. Die Absorption ist dann »sehr stark.« Durch Einsäen einiger Krystalle der festen Form erstarrt die Flüssigkeit innerhalb einiger Tage. Schon 1 Tag (30 Stunden) nach dem Schmelzen und Einsäen war die Absorption deutlich kleiner (sie war »stark«), obwohl die Masse zum Theil noch flüssig war. Die Absorption ging allmählich immer mehr zurück, bis sie sich schliesslich nach 6 Tagen, als die Masse ganz erstarrt war, und von da an weiter auf dem Werthe »sehr gering« erhielt. Die Dielektricitätsconstante ändert sich durch die Erstarrung nicht sehr bedeutend; für die flüssige Form ist sie etwa 5, für die starre 3.3. Diese Thatsachen sind in gutem Einklang mit dem aus dem chemischen Verhalten von W. Wislicenus (l. c.) gewonnenen Resultat, dass im flüssigen Zustande nach dem Schmelzen vorwiegend jedenfalls die Enolform, der oben geschriebenen Formel entsprechend, vorhanden ist, die sich aber allmählich beim Erstarren in die Ketoform:



umwandelt. Ob diese Umsetzung eine vollständige ist, will ich nach meinen Beobachtungen nicht mit Sicherheit behaupten, da feste Körper unter Umständen trotz OH-Gruppe vielleicht nicht absorbiren; dafür aber, dass eine Umsetzung in diesem Sinne überhaupt stattfindet, kann man wohl mit einiger Sicherheit die Beobachtung heranziehen,

¹⁾ Vgl. W. Wislicenus, Annalen 291, p. 147 (1896).

dass die Absorption schon dann wesentlich kleiner wurde, wenn die Masse noch nicht völlig erstarrt war.

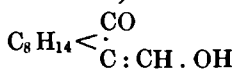


Sdp. 199°—200°. absorbiert bei 6° fast »sehr stark«, bei 20° »stark«, bei 90° »gering«. Die Absorption würde also der Formel entsprechen.



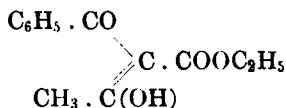
absorbiert bei 6° »stark«, bei 19° »stark« (etwas weniger, als bei 6°), bei 90° »gering«. Die Absorption würde also der Formel entsprechen.

+ Oxymethylen-Campher, Schmp. 81°—82°. Sofort nach Öffnen der Glasröhre untersucht. Absorbiert flüssig bei 97°: »gering«, beim Abkühlen, wenn noch nicht ganz starr geworden: »sehr stark«, erstarrt: »gering«. Nach Claisen¹⁾ ist die Formel:



höchst wahrscheinlich. Die elektrische Absorption spricht ebenfalls für eine OH-Gruppe. Dass die nicht ganz erstarrte Masse »sehr stark« absorbiert, mag sowohl an der Inhomogenität (vgl. oben pag. 950—951 die Bemerkungen beim Phtalid), als auch an der Veränderlichkeit der Absorption der flüssigen Phase mit der Temperatur liegen. Nach Brühl²⁾ soll die Molekular-Refraction keine sichere Entscheidung für die Constitution geben.

+ Benzoylacetessigsäureäthylester, absorbiert von 14° bis 80° »sehr stark«. Bei 90° ist die Absorption fast nur »stark«. Dies Verhalten entspricht der wahrscheinlichen Formel:



+ Benzoylacetone, Schmp. 60°, absorbiert nicht im festen Zustande, flüssig bei 45° »gering«, bei 80° »sehr gering«. Auf Grund der Molekular-Rotation schliesst Perkin³⁾, dass der Körper bei 63° wesentlich die Enolform

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit einer Beimengung von 30 pCt. der Diënolform ist. Nach den hier erlangten Resultaten, nach denen die Absorption verhältnissmässig klein ist, könnte man eine Bemengung der Ketoform:



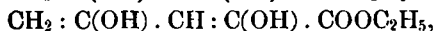
für wahrscheinlich halten.

¹⁾ Annalen Chem. u. Pharm. 281, p. 334.

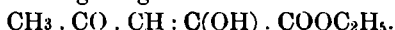
²⁾ J. W. Brühl, Journ. f. prakt. Chem. 50, p. 211.

³⁾ W. H. Perkin, l. c. 832.

+ Acetonoxaläthylester, Schmp. 18°, Sdp. 214°, nur als Flüssigkeit untersucht, absorbirt bei 6° fast »sehr stark«, bei 20° »stark«, bei 65° und 85° »gering«. Beim Abkühlen ergaben sich die alten Werthe. Brühl¹⁾ und Perkin²⁾ sprechen sich für die Diäenolform aus:

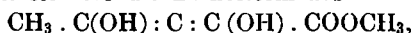


Perkin schliesst aus der Molekularrotation, dass bei höherer Temperatur theilweise Umlagerung in die Enolform eintritt:



Die hier gewonnenen Resultate lassen ebenfalls auf die Existenz von Hydroxyl schliessen; ob aber die Enolform, oder die Diäenolform vorhanden ist, kann ich ohne quantitative Vergleichung mit mehreren, ähnlich zusammengesetzten Körpern nicht sagen.

+ Acetonoxalmethylester, Schmp. 63°, absorbirt fest bei 6° nicht, flüssig bei 67° »gering«, (fast »stark«), bei 80° »gering«. Das Vorhandensein von Hydroxyl wäre hiernach wahrscheinlich. Perkin³⁾ spricht sich für die Diäenolform aus



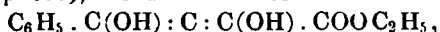
nach den Versuchen hier wäre die Enolform:



natürlich auch möglich.

Dass der Körper im festen Zustande nicht absorbirt, kann vielleicht an dem Zurücktreten der Absorption wegen Kleinheit der Dielektricitätsconstante liegen, ohne dass eine Umlagerung in die Ketoform eintritt. Vom chemischen Standpunkte lässt sich über Letzteres zur Zeit nichts aussagen (nach brieflicher Mittheilung von Hrn. Claisen).

+ Acetophenonoxaläthylester, Schmp. 43°, absorbirt flüssig bei 46° »sehr stark«, bei 80° »stark«. Wenn man den Körper als unterkühlte Flüssigkeit bei 10° untersucht, so absorbirt er »sehr stark«, im festen Zustande aber »sehr wenig«. Im Einklang mit Perkin (l. c. p. 833), der die Diäenolform aufstellt:



ist nach diesen Versuchen auf Hydroxyl zu schliessen. Es wäre auch die Enolform:



nicht ausgeschlossen. — Betreffs der sehr geringen Absorption im festen Zustande vergl. die Bemerkungen beim vorigen Körper.

+ Acetophenonoxalmethylester, Schmp. 62°, absorbirt nicht im festen Zustande, im flüssigen Zustande unterkühlt absorbirt

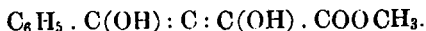
¹⁾ J. W. Brühl, l. c. p. 203. ²⁾ W. H. Perkin, l. c. p. 821.

³⁾ W. H. Perkin, l. c. p. 822.

er [»sehr stark«, bei 70° noch fast »sehr stark«, bei 90° »stark«. Man muss also auf Hydroxyl schliessen, d. h. entweder auf

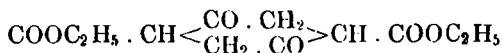


oder auf

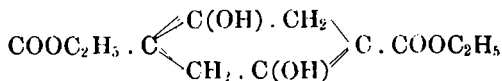


Perkin (l. c. p. 833) schliesst auf letztere Formel.

☒ \times Succinylobernsteinsäurediäthylester. Schmp. 126 bis 127°, $\frac{1}{2}$ absorbiert weder im festen, noch flüssigen (noch unterkühlten) Zustande. Man würde hiernach auf die Formel

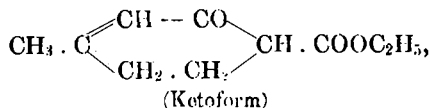


zu [schliessen haben. Da aber seine Dielektricitätsconstante recht klein ist (genau habe ich sie nicht bestimmt), so würde ein vielleicht nicht allzu starker Antheil von

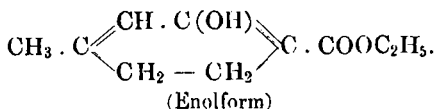


deshalb noch nicht mit völliger Sicherheit ausgeschlossen sein.

$\times \times$ Hagemann'sche Ester (diese Berichte 26, p. 881 u. ff.). Bei ihnen hat J. A. Callenbach (Dissertation Leipzig 1895; diese Berichte 30, 639) wahrscheinlich gemacht, dass sie tautomere Verbindungen sind, und zwar die nicht acide Modification:



dagegen die acide Modification:



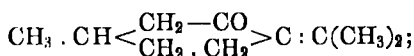
Letztere, die sich mit Eisenchlorid sofort färbt, absorbierte »sehr stark«, erstere, die sich nur langsam mit Eisenchlorid färbt, absorbierte »stark« bis »gering«. Der Unterschied in der Absorption beider Körper war aber sehr bedeutend; es ist dies also ein guter Beleg dafür, dass zwei flüssige tautomere Verbindungen durch diese Methode deutlich zu unterscheiden sind. Die noch ziemlich beträchtliche Absorption der ersten Form erklärt sich durch Beimengung der Enolform, die nach Ansicht des Hrn. J. Wislicenus wohl noch vorhanden war.

++ Safrol, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} [3] \\ \text{O} [4] \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, absorbiert nicht.

++ Isosafrol, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} [3] \\ \text{O} [4] \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, absorbiert nicht.

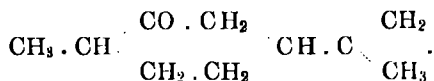
Während bei den bisher behandelten Körpern (mit den oben pag. 946 genannten 3 Ausnahmen) die elektrische Absorption nur vom Vorhandensein der Hydroxylgruppe bedingt zu sein scheint, sodass man wenigstens durch diese Annahme nicht in Widerspruch mit der aus chemischen oder anderen physikalischen Gründen gewonnenen Auffassung geräth, möchte ich im Folgenden ausser einigen Bestätigungen auch Ausnahmen von unserem Gesetz anführen. Es ist ja vielleicht möglich, dass einige dieser Ausnahmen durch weitere chemische und physikalische Forschung fortfallen, andererseits wird aber auch diese Methode, wie jede, ihre Lücken besitzen, und es ist zunächst ja besonders wichtig, auch solche Ausnahmefälle vollständig aufzuführen.

++ Pulegon absorbt »sehr wenig«. Es wäre dies kein Widerspruch mit der Formel:

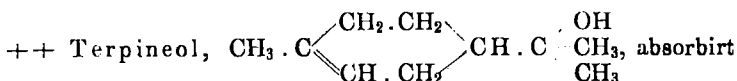


ich führe den Körper hier nur wegen des Zusammenhanges mit den folgenden an.

++ Bihydrocarvon. Hr. Wallach hält dasselbe für ein Keton von etwa folgender Formel:



Es absorbt »sehr wenig«.



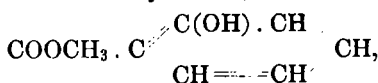
ebenfalls »sehr wenig«. Dies ist daher als Ausnahmefall hier angeführt, dass trotz Hydroxylgruppe die Absorption nicht stärker ist, insbesondere verglichen mit den beiden vorigen Körpern.

++ Carvenon, ein mit dem Pulegon isomerer Campher, absorbt »stark«. Nach Ansicht des Hrn. Wallach ist Carvenon möglicherweise ein Alkohol, vielleicht ist auch ein Gemenge zweier tautomerer Formen nicht ganz ausgeschlossen.

Nach der Molekularrefraction würde Carvenon ein Alkohol sein¹⁾, Bihydrocarvon ein Keton, Pulegon zwischen Alkohol und Keton stehen. Mit diesen Resultaten wäre ja unsere Methode nicht gerade im Widerspruch, immerhin sind diese Körper auffällig, weil nicht das Terpeneol, dessen Alkoholnatur wohl am meisten sichergestellt ist, starke Absorption besitzt, sondern Carvenon.

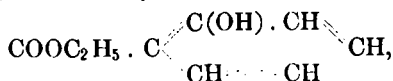
¹⁾ Vgl. O. Wallach, diese Berichte 28, 1963.

×× Salicylsäuremethylester,



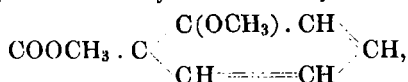
absorbirt »stark«.

×× Salicylsäureäthylester,



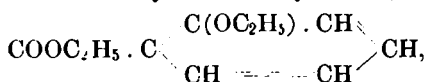
absorbirt »stark«.

×× Methyläthersalicylsäuremethylester,



absorbirt »stark«.

×× Aethyläthersalicylsäureäthylester,



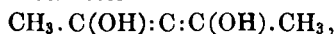
absorbirt »stark«.

Das Auffällige dieser Körper liegt darin, dass durch Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs durch Methyl oder Aethyl die »starke« Absorption nicht verschwindet, oder mindestens wesentlich zurückgeht. Die Absorption war aber bei allen 4 Körpern nahezu dieselbe.

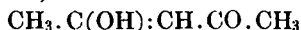
+ Acetylaceton, Sdp. 139°, absorbirt bei 6° »sehr wenig«, bei 20° und 75° nicht. Man sollte hiernach auf die Formel schliessen:



während Brühl (l. c. p. 189) auf Grund der Molekularrefraction sich für die Diénolform entschliesst:



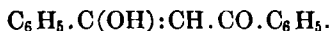
und Perkin (l. c. p. 816) bei 17° die Form



nahezu vollständig erreicht glaubt, die sich bei höherer Temperatur in die Ketoform umsetzen soll. — Aus chemischen Gründen sollten sich Acetylaceton und Benzoylaceton analog verhalten. Letzteres absorbirt ja nun zwar sehr wenig (cf. oben), immerhin absorbirt es jedenfalls mehr, als Acetylaceton, während man aus chemischen Gründen weit eher bei dem letzteren Umlagerung in die Enolform annimmt, als bei dem Benzoylaceton.

××, + Dibenzoylmethan, zwei Präparate, von Hrn. Claisen und J. Wislicenus mir geliefert, gaben das gleiche Resultat. Sie absorbirten im festen Zustande sehr wenig, flüssig bei 90° »stark«. Im abgekühlten, (etwas unterkühlten) flüssigen Zustande wird die Absorption »sehr stark«.

Es ist dies¹⁾ die eine Form, welche von wässrigen Alkalien leicht gelöst und durch Eisenchlorid sofort gefärbt wird. Diese würde also der Formel entsprechen



Ein Isomeres dazu stellte Loewenheim²⁾ bei J. Wislicenus durch Behandeln von Benzylidenacetophenondibromür mit alkoholischer Kalilösung dar. Dasselbe wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, und ist unlöslich in Alkalien. Nach J. Wislicenus³⁾ ist letztere Verbindung das wirkliche Dibenzoylmethan, entsprechend der Formel:



Dieser Körper absorbirte im festen Zustande nicht, im geschmolzenen aber mindestens ebenso stark, wie der vorige, eher sogar etwas stärker. Hier kennzeichnet diese Methode die beiden tautomeren Modificationen also nicht durch ein verschiedenes Verhalten; man könnte vielleicht eine Erklärung in den vielen Doppelbindungen (s. pag. 947) suchen; es ist aber dann auffallend, dass Diphenylmethan (cf. oben pag. 951) nicht absorhirt.

Zimmtsäureäthylester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \text{OC}_2\text{H}_5$, Sdp. 271° , absorhirt von $6-30^\circ$ »stark«, bei 80° »gering«. Trotz fehlender Hydroxyl-Gruppe ist hier also Absorption vorhanden. Nach Brühl⁴⁾ hat dieser Körper auch nicht die normale Molekularrefraction; als Grund dafür sieht Brühl die Verknüpfung von Aethylen- und Phenyl-Gruppe an.

× Benzalmalonsäurediäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

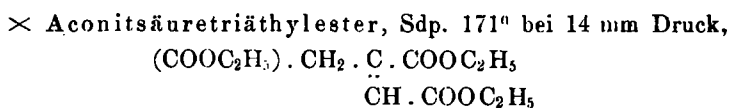
Sdp. 198° bei 13 mm Druck, absorhirt bei 6° »gering«, bei 19° »stark«, bei 40° »sehr stark«, bei 90° »stark«. Durch Abkühler stellen sich sofort die alten Werthe wieder her. Dies ist nun ein sehr merkwürdiges Verhalten, da dies das erste Beispiel eines Körpers ist, dessen Absorption im flüssigen Zustande bei 6° wesentlich kleiner, als bei 19° ist. Dazu kommt noch, dass die Dielektricitätsconstante bei 10° wesentlich kleiner, als bei 35° ist. Alles dies würde für eine Zersetzung sprechen, derart, dass in der Kälte nur eine nicht hydroxylhaltige Form vorhanden ist, in der Wärme eine hydroxylhaltige beigemischt wäre. Aber dies ist aus chemischen Gründen wohl ausgeschlossen. Es würde vielleicht interessant sein, auch bei anderen physikalischen Eigenschaften dieses Körpers die Abhängigkeit von der Temperatur zu studiren.

¹⁾ Vgl. A. v. Baeyer und Perkin, diese Berichte 16, 2134. L. Claisen, diese Berichte 20, 655.

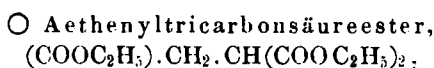
²⁾ Dissertation Leipzig 1890.

³⁾ J. Wislicenus, Ber. der Kgl. sächs. Ges. der Wiss., math.-phys. Cl. 1897, Sitzung vom 1. März.

⁴⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 411, 1896.

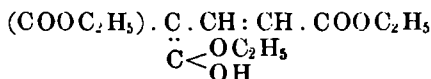


absorbirt bei 6° »sehr stark«, bei 35° »stark« (fast »sehr stark«), bei 90° »gering«. Abgekühlt, ergeben sich die alten Werthe. Die Dielektricitätsconstante ist bei 6° kleiner, als bei 35°, bei 70° etwas kleiner als bei 35°, aber immer noch grösser, als bei 6°. Dies deutet vielleicht wiederum auf Umlagerungen, die allerdings wohl auch aus chemischen Gründen nicht erklärlich sind. — Wir werden im Folgenden sehen, dass mehrere Körper, welche die Carbäthoxyl-Gruppe COOC_2H_5 dreimal oder viermal enthalten, absorbiren, ohne dass die bisherige chemische Ansicht ihnen Hydroxyl zuschreibt.

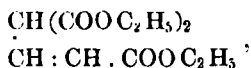


absorbirt bei 19° »stark«.

○ Isaconitsäureester, frisch destillirt, absorbirt »stark«. — Ein vor fast 2 Jahren destillirtes Präparat absorbirte auch noch »stark«, aber merklich weniger, als das vorige. — Ein 5 Jahre altes Präparat (Sdp. 179—180° bei 13 mm Druck) absorbirte »sehr wenig«. Zugleich sind die Dielektricitätsconstanten dieser drei Präparate verschieden, sie werden mit zunehmendem Alter stetig kleiner. Diese Thatsachen würden sehr für eine mir von Hrn. Guthzeit privatim mitgetheilte Ansicht sprechen, dass das frisch destillirte Präparat die Formel hat:

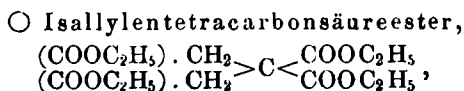


dass dagegen das 5 Jahre alte Präparat, welches mit Eisenchlorid selbst in alkoholischer Lösung keine Spur Färbung gab, sich völlig umgelagert hat in:



während das 2 Jahre alte Präparat ein Gemisch beider Formen ist.

Diese Körper würden deshalb nicht zu den Ausnahmen von unserem Gesetz betreffs der elektrischen Absorption zählen, sie sind aber wegen des Zusammenhanges mit den beiden vorigen Körpern hier angeführt, denen man bisher aus chemischen Gründen keine OH-Gruppe zugeschrieben hat.



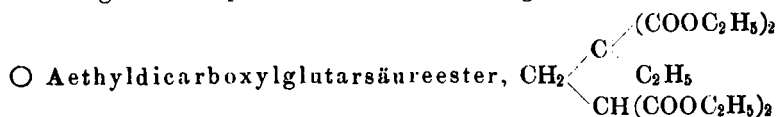
absorbirt bei 19° fast »sehr stark«.



absorbirt bei 19^0 »stark«, etwas mehr, als Aethenyltricarbonsäureester.

Dieser Körper besitzt zwei sehr bewegliche Wasserstoff-Atome. Wenn auch, wie das Beispiel des Acetessigesters (vgl. pag. 951) und besonders des Malonsäureesters (S. 952) lehrt, die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms an sich nicht Absorption bewirkt, so sollte man glauben, dass sie es doch hier thut durch wirkliche theilweise Umänderung des Körpers in eine Hydroxyl-haltige Form, obgleich auch hier aus chemischen Gründen diese Ansicht durchaus nicht gestützt wird. Wenn nämlich die beweglichen Wasserstoffatome durch Methyl, Aethyl oder Benzyl ersetzt werden, so wird die Absorption wesentlich kleiner oder verschwindet fast ganz.

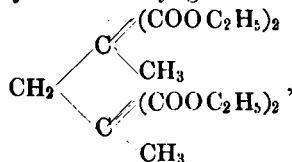
Folgender Körper enthält noch ein bewegliches Wasserstoffatom:



Er absorbirt etwa ebenso stark, wie der vorige Körper.

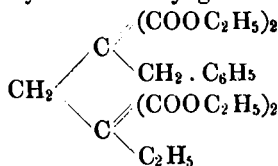
In folgenden 3 Körpern ist aber auch das zweite bewegliche Wasserstoffatom ersetzt:

○ Dimethyldicarboxylglutarsäureester,



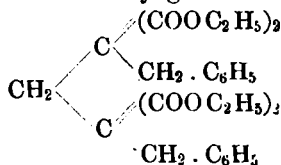
Er absorbirt »gering«.

○ Benzyläthyldicarboxylglutarsäureester,



Er absorbirt »sehr wenig«.

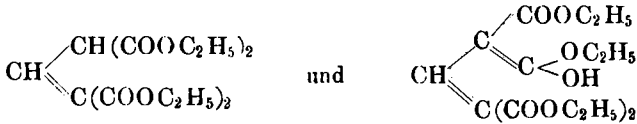
○ Dibenzyläthyldicarboxylglutarsäureester,



Er absorbirt »sehr wenig«.

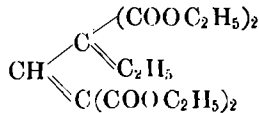
Der folgende Körper würde ebenfalls keine Ausnahme von unserem Gesetz sein, da auch aus chemischen Gründen¹⁾ ein Gehalt an Hydroxyl wahrscheinlich ist:

○, × Dicarboxylglutaconsäureester, nach Annahme von Guthzeit ein Gemisch der beiden Isomeren:



Er absorbiert bei 5° und 19° fast »sehr stark«, bei 70° fast »gering«. Da er von allen hier genannten Körpern, welche die Carbäthoxyl-Gruppe 4 mal enthalten, am stärksten absorbiert, so spricht das sehr für die Annahme, dass er wirklich OH enthält. Dies wird noch um so wahrscheinlicher, weil durch Ersatz des beweglichen Wasserstoffatoms durch Aethyl die Absorption ganz bedeutend kleiner wird. Denn:

○ Aethyl-dicarboxylglutaconsäureester,



absorbiert bei 19° »gering«. Dass dieser Körper aber »gering« und nicht »sehr gering« oder garnicht absorbiert, obwohl er kein Hydroxyl enthalten kann (gerade wie der Dimethyldicarboxylglutarsäureester und der Isallylentetracarbonsäureester), zeigt, dass bei diesen hochmolekularen Körpern unser Gesetz mit Vorsicht zu handhaben ist, und dass man nicht aus dem Verhalten eines einzigen Repräsentanten der Gruppe einen Schluss mit Sicherheit ziehen kann, sondern besser aus dem Vergleich mit mehreren ähnlich gebauten Körpern. Dieses Verfahren wird ja auch bei der magnetischen Molekular-Rotation durchaus angebracht. Es ist natürlich angenehmer, wenn man diese Complication nicht nöthig hat; bei einfacher zusammengesetzten Körpern scheint sie in der That für die elektrische Absorption nicht nöthig zu sein.

Verhalten von Lösungen.

Dass auch in Lösungen, wenn sie stark genug concentrirt sind, die Hydroxyl-Gruppe sich durch anomale elektrische Absorption zu erkennen giebt, habe ich schon oben angedeutet. Ich möchte hier kurz meine Versuche mit Mischungen und Lösungen zusammenstellen.

¹⁾ Vergl. M. Guthzeit, diese Berichte 22, p. 1418. — Betreffs der Auffälligkeit der Eisenchlorid-Reaction, vergl. M. Guthzeit und O. Dressel, diese Berichte 22, p. 1415. W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 174, Anm. 38.

Phenol mit Wasser, oder mit Aether, vgl. oben S. 948 beim Phenol.

Buttersäure mit Wasser vgl. oben S. 946.

Propionsäure mit Wasser verhielt sich ähnlich, d. h. die Mischungen zeigten, wenn sie nicht zu wenig (über 25%) Propionsäure enthielten, stärkere Absorption, als reine Propionsäure.

Methylalkohol mit Wasser, ergab auch »geringe«, zum Theil »sehr geringe« Absorption.

• Aceton und Benzol gemischt absorbirten nicht.

Aceton und Wasser gemischt (z. B. zu gleichen Gewichtstheilen) besitzen eine ganz geringe, soeben merkbare Absorption. Bei ihrer Kleinheit braucht sie noch keine Hydroxyl-Bildung anzudeuten, immerhin wäre es vielleicht interessant, derartige Mischungen auf ihre chemische Zusammensetzung genau zu prüfen.

Acetaldehyd und Wasser gemischt, haben schon eine deutlichere Absorption. Eine Mischung zu gleichen Volumtheilen absorbirt »gering«, während die Componenten einzeln garnicht absorbiren. Es bestätigt dies also die Ansichten von Ramsay und Young¹⁾, sowie von Perkin²⁾ über theilweise Bildung von $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ in der Mischung.

Succinylobernsteinsäureester in Acetophenon gelöst (gesättigte Lösung) absorbirt nicht. Vgl. oben S. 956.

Rohrzucker in Wasser (40-procentige und 65-procentige Lösung) besitzen deutlich anomale Absorption.

Gelatine in Wasser (4 g einer Gelatine-Tafel in 100 g Wasser bezw. 8.5 g Gelatine in 100 g Wasser; Erstarrung der letzteren Lösung bei etwa 28°) besitzen keine anomale Absorption.

Verhalten stickstoffhaltiger Körper.

Schon oben pag. 944 sind Anilin, Benzonitril, Benzylcyanid als sehr wenig absorbirend bezeichnet worden. Eine entschieden stärkere Absorption besitzt

Cyanessigsäureäthylester, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (Sdp. 207°), welcher »gering« bis »stark« absorbirt. Wenn bei diesem Körper die Existenz von OH wirklich ausgeschlossen ist, so bewirkt also vielleicht die CN-Gruppe anomale Absorption; aber diese würde sich dann, wenigstens bei den bisher benutzten elektrischen Schwingungen, nicht so deutlich, wie die OH-Gruppe, zu erkennen geben, da Benzonitril und Benzylcyanid, die ebenfalls CN enthalten, wesentlich weniger absorbiren.

¹⁾ Ramsay u. Young, Philos. Trans. of the Roy. Soc. of London, Part I, S. 117; 1886.

²⁾ W. H. Perkin, Journ. of the chem. Soc. 51, S. 816, 1887.

X Benzaldoxim $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot (OH)$, Sdp. 117° bei 14 mm Druck, absorbiert »gering« bis »stark«. Auch die am Stickstoff sitzende Hydroxyl-Gruppe bewirkt Absorption.

× Oxymethylenbenzylcyanid $CN \cdot C(C_6H_5) : CH(OH)$, Schmp. 165° , absorbiert geschmolzen »sehr stark«, ebenso beim Abkühlen, wenn sich schon Krystalle abscheiden. Wenn es ganz erstarrt ist, absorbiert es nicht, obwohl seine Dielektricitätsconstante nicht bedeutend kleiner, als im flüssigen Zustande ist. W. Wislicenus¹⁾ glaubt aus chemischen Gründen dem Körper auch im festen Zustande OH beilegen zu müssen. Denkbar wäre ja, dass die CN-Gruppe, welche auf die Absorption vielleicht auch Einfluss hat (vergl. Cyanessigester) die Erscheinungen complicirt, andererseits ist aber auch denkbar, dass im festen Zustande unser Gesetz hinsichtlich der Absorption selbst bei nicht zu kleiner Dielektricitätsconstante öfter Ausnahmen erleidet. Immerhin erscheint die mangelnde Absorption dieses Körpers im festen Zustande vorläufig noch als auffallendes Resultat.

Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$ absorbiert »gering«.

Mit dem Voraustehenden habe ich alle Substanzen besprochen, die ich bisher untersucht habe. Die quantitativen Bestimmungen der Absorption, die ich bei vielen der Körper gemacht habe, gebe ich absichtlich nicht näher hier an, weil zur Erkennung der Hydroxylgruppe nur ein qualitatives Beobachten ausreicht. In dieser Beziehung glaube ich, dass die Methode einfacher, als die der Molekularrefraction und besonders der Molekularrotation ist. Freilich können durch quantitative Messung speciellere Fragen, wie z. B. nach der Anzahl der Hydroxylgruppen, gelöst werden, wie es ja bei den beiden, so verdienstvollen, optischen Methoden gelungen ist. Ueberhaupt will ich betonen, dass ich letztere durch meine Methode, die ja vorläufig nur eine Art Reagenz auf die OH-Gruppe allein ist, selbst bei diesen specielleren Aufgaben nicht als ersetzt hinstellen möchte, sondern dass sie nur in manchen Fällen einen weiteren physikalischen Beitrag zur Constitutionsbestimmung liefern kann, den man sich in ein paar Minuten mit Hilfe des Apparates verschaffen kann.

Ich möchte auch betonen, dass ich die Antwort auf die Constitution mit Hilfe der hier dargelegten Methode durchaus nicht als unfehlbar hinstellen möchte, darüber habe ich mich in den oben genannten Ausnahmefällen schon ausgesprochen. Besonders bei complicirt zusammengesetzten Körpern wird man die Antwort nicht so sehr auf das Verhalten eines einzigen Repräsentanten der Gruppe, sondern mehr auf den Vergleich mit mehreren derselben zu stützen suchen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 200.

Ich habe in meiner Darstellung gewiss nicht genügend betont und auseinandergesetzt, weshalb man aus dem chemischen Verhalten der einen oder anderen Formel den Vorzug giebt. Hierfür, ebenso für etwaige Unvollständigkeit in den Citaten, bitte ich mich mit meiner mangelnden chemischen Sachkenntniß zu entschuldigen. Ich möchte durch das Vorstehende nur das Interesse der Chemiker erregen, wofern sie sich von der Methode in einigen Fällen Nutzen versprechen sollten, und möchte die Chemiker zur weiteren Ausbildung und Anwendung der Methode aufforderu; denn sie sind dazu berufener, als der Physiker.

173. J. Zaleski: Ueber das Nichtvorkommen des Argons im Blutfarbstoffe.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts für experimentelle Medicin in Petersburg.]

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 12. April von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bekanntlich haben schon die Entdecker des Argons die Unfähigkeit dieses Elementes, in chemische Reactionen einzutreten, als sein charakteristisches Merkmal hervorgehoben. Die seitherigen Untersuchungen haben diese Thatsache im Grossen und Ganzen bestätigt; denn abgesehen von der Beobachtung, dass das Argon von einigen Metallen, wie z. B. von Kupfer und von Kupferoxyd (Rayleigh, Ramsay, Schlösing jr.), von Magnesium- und Platin-Drähten in Geissler'schen Röhren (Troost, Ouvrard, Nasini und andere) mehr oder weniger absorbirt wird, sowie der Beobachtung von Roberts-Austen¹⁾, dass die aus der Bessemerbirne entweichende Luft fast gar kein Argon enthalte, sind alle Bemühungen, Argon mit anderen Elementen zu combiniren, erfolglos geblieben. Als Bestandtheil einer organischen Verbindung ist Argon ebenfalls nicht gefunden worden. G. Macdonald und A. Kellas²⁾ konnten im Stickstoffe, welchen sie nach der Dumas'schen Methode aus Erbsen und Mais dargestellt hatten, keine Spur von Argon nachweisen. Bezüglich des Vorkommens von Argon wurde constatirt, dass, ausser in Luft und Wasser, auch in den Gasen einiger Mineralquellen, ferner in dem aus Cleveit und Meteoriten gewonnenen Gasen, endlich im Grubengase und in den aus verschiedenen Erdböden erhaltenen Gasen Argon vorkommt.

A. Kellas³⁾ verglich den Argongehalt der eingeathmeten und der ausgeathmeten Luft. Im Stickstoffe der letzteren fand er 1.210 pCt.,

¹⁾ Chem. News. 71, 62. ²⁾ ibid. 71, 169.

³⁾ ibid. 72, 308.