

In Eisessiglösung wurden mit Bromwasserstoff bräunlich-rothe, blauschillernde Blättchen erhalten, die ein gelbes Pulver gaben. Ueber Aetzkali und Schwefelsäure trat nach 3 Tagen Gewichtskonstanz ein.

0.1496 g Sbst.: 0.0689 g AgBr.

$(C_{10}H_{10}O_2)_2 \cdot HBr$. Ber. HBr 19.98. Gef. HBr 19.85.

Alle hier erwähnten Verbindungen regenerirten mit Wasser *p*-Oxybenzalaceton.

p-Dioxy-dibenzalaceton, $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2 CO$.

0.2829 g nahmen im Bromwasserstoff zu: nach 20 Stunden 0.1907 g = 27.94 pCt., nach 40 Stunden 0.1216 g = 30.06 pCt., nach 60 Stunden 0.1231 g = 30.32 pCt.

Für 1 HBr berechnen sich 23.32 pCt., für 2 H Br 37.83 pCt.

Die Substanz spaltet aber sehr rasch Bromwasserstoff ab und geht in das schon früher beschriebene Monohydrobromid über; nach 3 Tagen war über Aetzkali Gewichtskonstanz eingetreten¹⁾.

0.1413 g Sbst.: 4.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. — 0.2260 g Sbst.: 0.1196 g AgBr.

$C_{17}H_{14}O_2 \cdot HBr$. Ber. HBr 23.32. Gef. HBr 23.67, 22.75.

119. J. W. Brühl: Bemerkungen zu der Abhandlung von Hans Rupe und Gunnar Frisell über Cinnamal-campher und seine Reductionsproducte²⁾.

(Eingegangen am 30. Januar 1905.)

In der oben genannten Arbeit (S. 117—118) werden refractometrische Bestimmungen zweier Körper mitgetheilt, denen die Formeln:

(I) $HOOC \cdot C_8H_{14} \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (?)

(II) $C_8H_{15} \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (?)

zugeschrieben werden. Die Zahlenwerthe fielen mir auf und veranlassten mich zu einer Nachprüfung. Hierbei zeigte sich erstens, dass die »berechneten« Werthe unrichtig angegeben sind, zweitens aber, dass auch die Beobachtungen fehlerhaft sein müssen. Im Folgenden stelle ich die richtig »berechneten« Molrefractionen zusammen mit den »gefundenen« (bezogen auf $O = 16$):

¹⁾ Gegen Chlorwasserstoff zeigt das *p*-Dioxydibenzalaceton das gleiche Verhalten (Mühlhausen, Dissert, Marburg 1904).

²⁾ Diese Berichte 38, 104 [1905].

(I) $C_{19}H_{24}O''O'_{15}$. Ber. M_D 85.086. Gef. M_D 87.590.

(II) $C_{18}H_{24}$ 5. » » 78.777. » » 75.500.

Hiernach wäre die gefundene Molrefraction der Säure (I) merklich *grösser* als die nach der Summationsregel berechnete. Dies wäre nun hier nichts auffallendes, da nach obiger Structurformel die Phenylgruppe mit einem Aethylenrest direct vereinigt und dieser mit einer zweiten Gruppe $CH:CH$ conjugirt sein soll. Bekanntlich erfährt unter solchen Umständen die Molrefraction immer eine anomale Erhöhung.

Ganz anderes ergibt sich bei dem Kohlenwasserstoff (II). Die gefundene Molrefraction ist hier viel *kleiner* als die berechnete, während sie bei gleich gebliebener Structur auch hier wieder hätte *grösser* sein müssen. Es zeigt sich hiernach ein vollkommener Widerspruch.

Aber auch ganz abgesehen von den »berechneten« Werthen liefert der directe Vergleich der »gefundenen« Werthe ebenfalls ein durchaus unmögliches Resultat. Denn die Molrefraction M_1 der Kohlenwasserstoffe unterscheidet sich von derjenigen der zugehörigen Monocarbonsäuren stets nur um das constante optische Aequivalent der Gruppe $CO''O'$, also durch ein Minus von ca. 6.309. Im vorliegenden Falle ergibt sich aber zwischen den beiden »gefundenen« Werthen eine fast doppelte Differenz, nämlich $87.59 - 75.50 = 12.09$.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass entweder die optischen Bestimmungen unrichtig sind, oder dass die untersuchten Körper nicht den gemachten Annahmen entsprechen.

Schliesslich möchte ich noch zu den S. 105 enthaltenen Ausführungen der Verfasser bemerken, dass es ganz selbstverständlich nicht Sache der Molrefraction sein kann, festzustellen, ob bei der Hydrirung des Cinnamalcamphers 2 oder 4 H aufgenommen werden und also ein Körper $C_{19}H_{24}O$ oder $C_{19}H_{26}O$ entsteht. Genug, dass mit dieser letzteren, analytisch geprüften Zusammensetzung auch die thatsächlich beobachtete Molrefraction auf das genaueste übereinstimmt (ber. 82.253, gef. 82.177 [O = 16]), wodurch auch die Sättigungsstufe bestätigt wird, und mehr kann billig hier nicht verlangt werden. Denn es bedarf keiner näheren Darlegung, dass die Bestimmung der Molrefraction die Kenntniss der empirischen Formel voraussetzt.