

Daraus folgt mit Hilfe der obigen Daten, dass in einer Lösung, die 3.80 g Ammoniumchromalaun in 100 g enthält, im Gleichgewicht bei 40° 48 pCt. grüner Alaun, bei 55° 61 pCt. grüner Alaun enthalten sind. Aus den Löslichkeitsversuchen hatte sich oben für eine etwa 6—7 Mal so concentrirte Lösung ergeben, dass bei 40° im Gleichgewicht im Minimum von 30—40 pCt. grüner Alaun vorhanden sind.

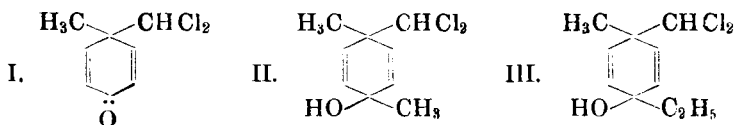
Weitere Versuche mit verdünnteren Lösungen gaben das unerwartete Resultat, dass zuerst der relative Gehalt an grünem Alaun mit der Verdünnung abnimmt, um dann wieder zu steigen. Ob dies durch unbekannte Fehler der Methode oder durch die Aufnahme von Alkali aus dem Glase<sup>1)</sup> bedingt ist, oder ob der Befund trotz seiner Unwahrscheinlichkeit richtig ist, vermag ich zur Zeit nicht zu entscheiden. Da überdies eine Untersuchung concentrirterer Lösungen von Chromalaun wegen seiner geringen Löslichkeit bei 0° nicht möglich ist, so soll die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Concentration an Chromisulfatlösungen weiter verfolgt werden.

Berlin N. Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium. 23. October 1906.

### 598. K. Auwers: Weiteres über gechlorte Alkohole der Dihydrobenzol-Reihe und ihre Umwandlungsproducte.

(Eingegangen am 22. October 1906.)

Wie früher<sup>2)</sup> mitgetheilt worden ist, gehen die aus dem Keton I nach der Grignard'schen Methode erhältlichen Alkohole II und III



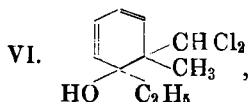
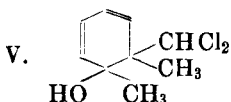
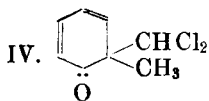
leicht unter Abspaltung von Wasser in labile Verbindungen über, die sich ihrerseits in isomere, stabile, aromatische Chloride umlagern.

Ganz anders liegen, wie neuere Versuche erkennen lassen, die Verhältnisse in der *o*-Reihe. Zwar entstehen auch aus dem Keton IV durch Einwirkung von Magnesiumjod-Methyl oder -Aethyl und Zer-

<sup>1)</sup> Es wurde mit Röhren aus gewöhnlichem Glase gearbeitet, in denen auch die Leitfähigkeit einer Chlorkalium-Lösung sich mit der Zeit etwas änderte. Natürlich müsste dieser Fehler sich bei den verdünntesten Lösungen am stärksten bemerklich machen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1861, 3902 [1903]; 38, 1697 [1905].

setzung des entstandenen Productes durch Wasser Substanzen, die nach ihrer empirischen Zusammensetzung die Alkohole V und VI sein könnten:



aber diese Körper haben nichts von der Zersetzlichkeit der *p*-Derivate an sich, sondern können Monate lang aufbewahrt und unter vermindertem Druck destillirt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Auch sind es im Gegensatz zu den gut krystallisirten Alkoholen der *p*-Reihe Oele.

Die Methylverbindung<sup>2)</sup> siedet unter 9 mm Druck bei 112–114°, unter 13 mm Druck bei 121–122.5°.

Für das spezifische Gewicht wurden an verschiedenen Proben folgende Werthe gefunden:  $d_4^{19} = 1.2010, 1.2023, 1.2033$ ;  $d_4^{21} = 1.2017$ ;  $d_4^{22} = 1.2008$ .

Im Mittel kann man demnach setzen:  $d_4^{20} = 1.202$ .

Brechungsindex:  $n_D^{19} = 1.50122, 1.50325, 1.50251$ ; im Mittel  $n_D^{19} = 1.5023$ .  
—  $n_C^{22} = 1.49687$ ;  $n_D^{22} = 1.50002$ ;  $n_F^{22} = 1.50738$ ;  $n_G^{22} = 1.51395$ .

0.1322 g Sbst.: 0.2556 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O. — 0.1406 g Sbst.: 0.2669 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1407 g Sbst.: 0.1922 g AgCl. — 0.1194 g Sbst.: 0.1666 g AgCl. — 0.1563 g Sbst.: 0.2151 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 52.2, H 5.8, Cl 34.3.

Gef. » 52.7, 51.8, » 6.4, 6.1, » 33.8, 34.5, 34.0.

Molekulargewichtsbestimmung:

Lösungsmittel: 15 g Benzol. 0.1480 g Sbst.: 0.248° Depr. — 0.4530 g Sbst.: 0.735° Depr. — 1.0609 g Sbst.: 1.675° Depr.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>OCl<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 207. Gef. 195, 201, 207.

Aethylverbindung:

Sdp. 130–131° unter 9 mm Druck.

Spec. Gewicht:  $d_4^{20} = 1.1860$ ;  $d_4^{24} = 1.1833$ .

Brechungsindex:  $n_D^{20} = 1.50251$ ;  $n_D^{24} = 1.50019$ .

0.1054 g Sbst.: 0.2091 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O. — 0.1385 g Sbst.: 0.1784 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 54.3, H 6.3, Cl 32.1.

Gef. » 54.1, » 6.7, » 31.9.

Alle Versuche, in diesen Körpern eine Hydroxylgruppe nachzuweisen oder aus ihnen Wasser abzuspalten, sind bis jetzt fehlgeschlagen; in den meisten Fällen wurde das Methylderivat, das vor-

<sup>2)</sup> Nähere Angaben über die Darstellung der einzelnen Verbindungen sollen später gemacht werden.

läufig allein genauer untersucht worden ist, selbst nach der Behandlung mit stark wirkenden Agentien unverändert zurückgewonnen. Diese grosse Beständigkeit macht es sehr unwahrscheinlich, dass in jenen Verbindungen wirklich tertiäre Alkohole von den oben gegebenen Formeln vorliegen; vielmehr werden die primären Producte der Grignard'schen Reaction sofort eine molekulare Umlagerung erleiden, bei der vermuthlich Oxyde entstehen, die nur noch eine Doppelbindung im Molekül enthalten.

Dafür sprechen neben dem chemischen Verhalten besonders auch die Ergebnisse der optischen Untersuchung. Für die Methylverbindung berechnet sich aus den oben mitgetheilten Constanten die Molekularrefraction für Natriumlicht,  $MR_D$ , zu 50.70, 50.92, 50.81 und 50.70. Der letzte Werth darf als der zuverlässigste betrachtet werden; das Mittel sämmtlicher Bestimmungen ist 50.81.

Für einen Alkohol von der Formel  $C_9H_{12}OCl_2$   $\overline{\overline{2}}$  berechnet sich  $MR_D$  zu 52.05, für ein Oxyd  $C_9H_{12}OCl_2$   $\overline{\overline{1}}$  zu 50.51.

Für das Aethylderivat sind die entsprechenden Werthe von  $MR_D$ :

Alkohol  $C_{10}H_{14}OCl_2$   $\overline{\overline{2}}$ : 56.65.

Oxyd  $C_{10}H_{14}OCl_2$   $\overline{\overline{1}}$ : 55.11.

Gefunden 55.04, 54.95.

Da nach vielfachen Erfahrungen Alkohole von den obigen Formeln, die ein System conjugirter Doppelbindungen enthalten, ein molekulares Brechungsvermögen besitzen würden, das den theoretischen Werth noch übertrifft, jedenfalls aber nicht hinter ihm zurückbleibt, so schliessen diese optischen Bestimmungen die Alkoholformeln aus, stimmen dagegen ersichtlich gut mit den Oxydformeln überein. An der Reinheit der Substanzen ist nicht zu zweifeln.

Trägt man die fraglichen Körper in concentrirte Schwefelsäure ein, so lagern sie sich im Laufe einiger Stunden in isomere Verbindungen um. Das noch nicht untersuchte Aethylderivat ist ein Oel, die Methylverbindung ein fester Körper, der derbe, prächtig geformte Krystalle bildet, bei 40—41° schmilzt und unter 9 mm Druck bei 141—143° unzersetzt siedet.

Spec. Gewicht:  $d_4^{23.5}) = 1.2254$ ;  $d_4^{45} = 1.2074$ .

Brechungsindex:  $n_C^{46} = 1.51066$ ;  $n_D^{46} = 1.51419$ ;  $n_F^{46} = 1.52393$ ;  $n_G^{46} = 1.53237$ .

0.1140 g Sbst.: 0.2166 g  $CO_2$ , 0.0669 g  $H_2O$ . — 0.1158 g Sbst.: 0.1590 g AgCl. — 0.1121 g Sbst.: 0.1553 g AgCl.

$C_9H_{12}OCl_2$ . Ber. C 52.2, H 5.8, Cl 34.3.

Gef. » 51.8, » 6.5, » 34.0, 34.3.

<sup>1)</sup> In unterkühltem Zustand bestimmt.

Dass der Körper isomer, nicht polymer mit dem oben beschriebenen Methylderivat ist, beweisen ausser dem Siedepunkt und Schmelzpunkt die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen.

Lösungsmittel: 15 g Benzol. 0.2608 g Sbst.: 0.424° Depr. — 0.5836 g Sbst.: 0.908° Depr. — 1.3314 g Sbst.: 1.977° Depr.

$C_9H_{12}OCl_2$ . Mol.-Gew. Ber. 207. Gef. 201, 210, 220.

Die Molekularrefraction dieser Substanz,  $MR_D = 51.67$ , ist grösser als die des Isomeren und nähert sich dem für einen Alkohol  $C_9H_{12}OCl_2$   $\left[ \frac{2}{2} \right]$  berechneten Werth 52.05. Abgesehen aber davon, dass nach dem oben Erörterten auch dieser gefundene Werth noch zu klein ist, sprechen die Bildungsweise des Körpers und seine Indifferenz gegen Reagentien auf Hydroxyl gegen die Annahme, dass er die Structur eines Alkohols besitze. Wenn es auch noch nicht gelungen ist, irgend ein charakteristisches Ketonderivat aus der Verbindung zu gewinnen, so ist es doch nicht ausgeschlossen, dass sie ein Keton darstellt. Für ein Keton  $C_9H_{12}OCl_2$   $\left[ \frac{1}{2} \right]$  berechnet sich  $MR_D = 51.11$ ; der kleine Ueberschuss des gefundenen Werthes kann entweder der besonderen Constitution des Körpers oder der Berechnungsweise zur Last fallen. Bezieht man nämlich das specifische Gewicht der Substanz nicht auf Wasser von 4°, sondern auf Wasser von gleicher Temperatur und berechnet die Molekular-Refraction mit dem so erhaltenen Werth  $d_{46}^{46} = 1.2185$ , dann findet man  $MR_D = 51.16$ .

Erwähnt sei noch, dass auch das Zerstreuungsvermögen des Umlagerungsproductes erheblich grösser ist, als das des ursprünglichen Körpers, denn man hat für die Molekulardispersion beider Verbindungen für die einzelnen Intervalle folgende Reihe von Werthen:

	$MR_{(D-C)}$	$MR_{(F-C)}$	$MR_{(G'-C)}$
Ursprünglicher Körper . . . .	0.27	0.90	1.46
Umlagerungsproduct . . . .	0.30	1.12	1.82

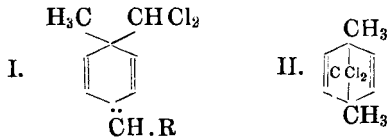
Alle erwähnten Substanzen werden durch Alkalien mehr oder weniger leicht verändert. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen dabei chlorhaltige oder chlorfreie, ungesättigte Säuren und in letzter Linie ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die bisherigen Untersuchungen gestatten zwar bereits, sich ein Bild von den interessanten Atomverschiebungen zu machen, die bei diesen und den oben besprochenen Processen stattfinden, doch wird es voraussichtlich noch längerer Arbeit bedürfen, um die einzelnen Phasen der Umwandlungen nach Möglichkeit sicher aufzuklären. Ich verschiebe daher eingehendere Mittheilungen auf später; dass die nach Grignard's Methode aus den Ketonen der *o*-Reihe erhältlichen Producte sich gänzlich verschieden von denen der *p*-Derivate verhalten, geht schon aus den vorstehenden Angaben genügend hervor.

Meinem bisherigen Assistenten, Hrn. Dr. C. Roever, danke ich für seine werthvolle Mitarbeit bei dieser Untersuchung.

Die Versuche über die Verbindungen der *p*-Reihe sind, soweit es sich um die Aufklärung des Uebergangs der hydroaromatischen Alkohole in Benzolderivate handelt, inzwischen zum Abschluss gebracht worden.

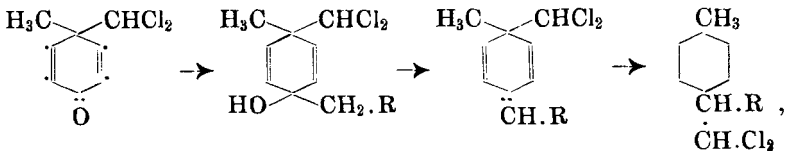
Zunächst ist an einer Reihe von Derivaten des asymmetrischen *o*-Xylenols, asymmetrischen *m*-Xylenols und Pseudocumenols festgestellt worden, dass der Process in diesen höheren Reihen genau so verläuft, wie bei den früher untersuchten, einfacheren Verbindungen.

Wichtiger ist, dass es nunmehr gelungen ist, die Constitution der durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen primär entstehenden labilen Zwischenproducte mit Sicherheit zu ermitteln. Von den beiden noch zur Wahl stehenden Symbolen:



ist das schon früher als das wahrscheinlichere bezeichnete erste als zutreffend erkannt worden.

In allen bisher untersuchten Fällen spielt sich somit bei den Derivaten der *p*-Reihe folgender Vorgang ab:



wo  $R = H$  oder  $CH_3$  ist. Die Zwischenproducte sind danach allgemein als »*p*-Alkylidendihydrobenzolderivate« oder wegen ihrer charakteristischen semicyclischen Doppelbindung kürzer als »Semi-benzolderivate« zu bezeichnen und stellen eine neue, mit den echten Benzolabkömmlingen isomere Körperklasse dar.

Ausführliche Mittheilungen über Bildung und Eigenschaften dieser Körper werden demnächst an anderer Stelle erscheinen; nur eine Bemerkung über ihr optisches Verhalten sei hier noch angeknüpft, da sie bei Arbeiten auf dem Gebiete der ungesättigten Verbindungen verwerthet werden könnte.

Die labilen Zwischenproducte besitzen durchweg eine höhere Molekularrefraction als sich theoretisch berechnet, während bei den isomeren aromatischen Chloriden die beobachteten Molekularrefractionen mit den theoretischen Werthen im allgemeinen befriedigend

übereinstimmen. Noch auffallender ist das abnorm hohe molekulare Zerstreuungsvermögen der Semibenzolderivate gegenüber der annähernd normalen Dispersion der aromatischen Isomeren.

Diese Thatsachen sprechen nicht gegen die für die Zwischenproducte aufgestellten Formeln, sondern stützen sie im Gegentheil, da die erwähnten Abweichungen auf Grund analoger Beobachtungen vorzusehen waren.

Seitdem J. W. Brühl durch seine grundlegenden Untersuchungen den Einfluss mehrfacher Bindungen auf das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen organischer Körper klargestellt hat, ist namentlich die Molekularrefraction häufig benutzt worden, um aus ihr Schlüsse auf die Bindungsverhältnisse im Molekül einer Verbindung zu ziehen. Man hat sich jedoch in der Regel darauf beschränkt, lediglich die Zahl der doppelten oder dreifachen Bindungen aus der Molekularrefraction abzuleiten, ohne auf die Abhängigkeit dieser Grösse von feineren Constitutionsunterschieden Rücksicht zu nehmen; ja, mitunter sind Anomalien, die durch derartige Einflüsse gesetzmässig bedingt waren, als Argumente gegen die Zuverlässigkeit der aus der Molekularrefraction organischer Körper auf ihre Constitution gezogenen Schlüsse angeführt worden.

Im vorliegenden Fall, bei den Alkylidendihydrobenzolderivaten, rührt die abnorm hohe Refraction und Dispersion daher, dass jene Körper conjugirte Doppelbindungen enthalten, denn zahlreiche Beobachtungen von Brühl und anderen Forschern lehren, dass beliebige derartige Systeme von Bindungen in der Regel das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen über das normale Maass hinaus erhöhen.

Als Beispiel für den Einfluss, den die Bindungsverhältnisse auf die Molekularrefraction isomerer Verbindungen ausüben, greife ich willkürlich die Gruppe der Menthadiene heraus.

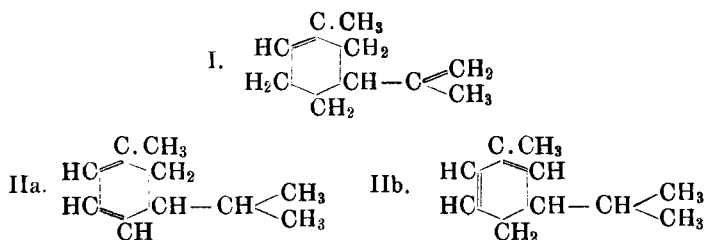
Von den Menthadienen der *m*-Reihe besitzen die bestbekanntesten, das Sylvestren und das eng mit ihm verwandte Carvestren, ein der Theorie entsprechendes Brechungsvermögen, denn statt des für sie berechneten Werthes  $MR_D = 45.24$  wurde von Wallach<sup>1)</sup> für Sylvestren an einem besonders reinen Präparat  $MR_D = 45.22$  gefunden, und für Carvestren von Kondakow und Schindelmeiser<sup>2)</sup>  $MR_D = 45.10$ . Dagegen beobachteten Harries und Antoni<sup>3)</sup> an einem synthetisch gewonnenen *m*-Menthadien die erheblich höhere Refraction  $MR_D = 45.94$ .

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 149 [1889].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 190 [1903].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 328, 104, 119 f. [1903].

Ein Vergleich der jetzt allgemein für Sylvestren und Carvestren angenommenen Formel I mit den beiden nach Harries und Antoni für ihren Kohlenwasserstoff in Betracht kommenden Formeln IIa und IIb

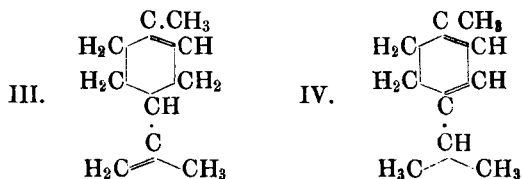


lässt den Grund der Verschiedenheit erkennen: jede der beiden letzten Formeln enthält ein System conjugirter Doppelbindungen, während ein solches in Formel I fehlt.

Unter den genauer bekannten Menthadienen der *p*-Reihe verhält sich die Gruppe der Limonene und des Dipentens optisch normal. Beispielsweise wurde gefunden für *d*-Limonen  $\text{MR}_C = 44.76, 44.69$  statt ber. 44.97; für *l*-Limonen  $\text{MR}_D = 45.23$  statt ber. 45.24; für Dipenten  $\text{MR}_C = 45.04, 44.82$  statt ber. 44.97;  $\text{MR}_D = 45.43, 45.03, 45.13$  statt ber. 45.24<sup>1)</sup>.

Den Gegensatz dazu bildet ein von Harries<sup>2)</sup> aus Dihydrocarvylamin gewonnenes *p*-Menthadien mit einer Molekularrefraction  $\text{MR}_D = 46.17$ , statt ber. 45.24.

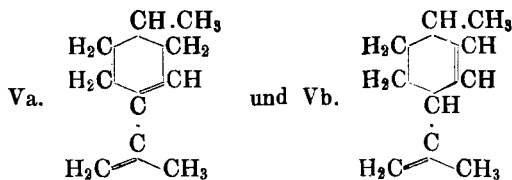
Auch hier kommt den optisch normalen Substanzen eine Formel ohne conjugirte Doppelbindungen (III) zu, während umgekehrt das abnorm hohe Brechungsvermögen des Harries'schen Körpers eine Stütze für die von diesem Forscher aus anderen Gründen abgeleitete Formel IV bildet, die ein System derartiger Bindungen enthält:



<sup>1)</sup> Literatur vergl. Semmler, Die ätherischen Oele, II, 327 [1906]. — Die Werthe von  $\text{MR}_C$  und  $\text{MR}_D$  sind z. Th. direct den Mittheilungen der verschiedenen Forscher entnommen, z. Th. von mir aus ihren Angaben über Dichte und Brechungsindex der Verbindungen berechnet worden.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 328, 322 [1903].

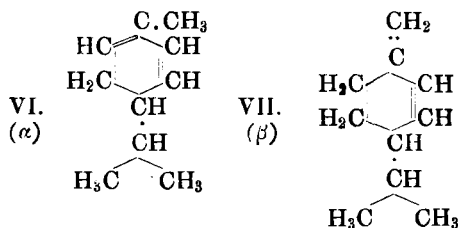
Ein weiteres Beispiel bildet ein *p*-Menthadiën, das zuerst von Mahla<sup>1)</sup> aus einem Nitroso-oxamino-menthen erhalten wurde. Mahla liess für diesen Körper die Entscheidung zwischen den beiden Formeln:



offen, bezeichnete aber die Erstere als wahrscheinlicher. Aus dem von Mahla bestimmten specifischen Gewicht und Brechungsindex der Verbindung ( $d = 0.8491$ ;  $n_D = 1.49824$ ) berechnet sich die Molekularrefraction  $MR_D = 46.98$ , statt theor. 45.24. Dieser auffallend hohe Werth ist nur mit dem ersten Schema vereinbar, da nur dieses zwei Doppelbindungen in conjugirter Lage enthält. In der That ist diese Formel in neuester Zeit gleichzeitig durch die Forschungen einerseits von Perkin und Pickles<sup>2)</sup>, sowie Kay und Perkin<sup>3)</sup>, andererseits von Semmler und Rimpler<sup>4)</sup> durch verschiedene neue Synthesen bestätigt worden. Auch diese Chemiker fanden das molekulare Brechungsvermögen der Substanz abnorm hoch, wenn auch nach ihren Angaben die Abweichung vom theoretischen Werth etwas geringer ist als nach den Mahla'schen Bestimmungen:  $MR_D = 46.22$  statt 45.24 (Semmler und Rimpler);  $MR_C = 45.80$  statt 44.97 (W. H. Perkin sen.<sup>5)</sup>).

Von den übrigen Menthadiënen, wie Terpinolen, Terpinen u. a., liegen noch keine zuverlässigen Bestimmungen der physikalischen Constanten vor. Höchstens die beiden Phellandrene wären noch kurz zu erwähnen, obwohl auch über ihre physikalischen Eigenschaften noch Unsicherheit herrscht.

Die zur Zeit wahrscheinlichsten Formeln des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phellandrens:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 489 [1903].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 87, 639 [1905].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 89, 839 [1906].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 39, 2582 [1906].

<sup>5)</sup> Im Original sind die Werthe nach der Formel  $\frac{n-1}{d} \cdot P$  berechnet.



enthalten beide conjugirte Doppelbindungen, lassen daher für beide Verbindungen ein abnorm hohes Brechungsvermögen erwarten. Die Beobachtungen Wallach's an Präparaten, die durch fractionirte Destillation aus natürlich vorkommenden ätherischen Oelen gewonnen waren, widersprechen dem, denn er fand für  $\alpha$ -Phellandren  $MR_D = 45.54^1)$  und  $45.22^2)$  statt ber.  $45.24$ ; für die  $\beta$ -Verbindung  $45.25^3)$  und  $45.22^4)$ . Wesentlich höhere Werthe ergeben sich dagegen aus Dichte und Brechungsindex zweier Präparate von  $\alpha$ -Phellandren, die Harries und Johnson<sup>5)</sup> synthetisch aus  $\Delta^6$ -Menthenon-2 auf zwei verschiedenen Wegen gewannen, nämlich  $MR_D = 46.27$  und  $46.03$ . Ein ähnlich hoher Werth —  $MR_D = 46.29$  — entspricht auch den Constanten  $d_{19} = 0.8465$  und  $n_D^{19} = 1.488$ , die in dem V. Meyer-Jacobson'schen Lehrbuch<sup>6)</sup> von Harries für das Phellandren gegeben werden.

Eine Aufklärung dieser abweichenden Befunde bleibt einstweilen abzuwarten.

Wie aus den angeführten Beispielen<sup>7)</sup> ersichtlich, wird sich das molekulare Brechungsvermögen noch in ausgiebigerer Weise bei Constitutionsbestimmungen verwerthen lassen, als es zur Zeit im allgemeinen üblich ist; sei es zur Bestätigung der aus chemischen Umsetzungen gezogenen Schlüsse, sei es für sich allein, wenn übergrosse Empfindlichkeit und Veränderlichkeit einer Substanz chemische Eingriffe unthunlich erscheinen lassen, oder der Verlauf der eintretenden Prozesse mehrere Deutungen zulässt.

Natürlich ist dieses Hilfsmittel mit der nöthigen Vorsicht anzuwenden, da trotz des bereits verhältnissmässig grossen Beobachtungsmaterials der Einfluss einer Reihe Factoren noch nicht untersucht worden ist, und in anderen Fällen noch zu ermitteln bleibt, in welchem Umfange gewisse Regelmässigkeiten Geltung besitzen. Es ist daher sehr zu wünschen, dass bei chemischen Forschungen noch mehr als bisher auch das optische Verhalten der Körper geprüft werde, und namentlich auch solche Bestimmungen veröffentlicht werden, die anscheinend abnorme Werthe geliefert haben, da die Kenntniss solcher Fälle von besonderem theoretischen wie praktischen Interesse ist. Möglichste Reinheit der Substanzen und Genauigkeit der Bestimmungen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 287, 383 [1895].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 336, 12 [1904].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 336, 43 [1904].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 340, 2 [1905].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 38, 1832 [1905].

<sup>6)</sup> Bd. II, Th. I, S. 956 [1902].

<sup>7)</sup> Das erst nach Absendung des Manuscripts dieser Arbeit in meine Hände gelangte letzte Heft dieser Zeitschrift enthält in den Mittheilungen von Knoevenagel und seinen Mitarbeitern über die Xylitone (S. 3441, 3451, 3457) eine Reihe weiterer Beispiele für den Einfluss conjugirter Doppelbindungen auf die Molekularrefraction isomerer Körper.

sind selbstverständlich erforderlich, wenn das Material verwertbar sein soll; namentlich das specifische Gewicht der Substanzen ist mit Sorgfalt zu ermitteln, da Ungenauigkeiten bei der Dichtebestimmung leicht den Einfluss feinerer Constitutionsunterschiede auf die Molekularrefraction verwischen können.

Um den hier zur Verfügung stehenden Raum nicht zu überschreiten, sehe ich von einer Besprechung der ähnlichen, vielfach noch schärfer ausgeprägten Beziehungen, wie sie zwischen der Molekulardispersion und den Bindungsverhältnissen bestehen, ab; namentlich die bekannten Arbeiten von Brühl und von Eykman bieten zahlreiche Belege dafür, dass Systeme conjugirter Doppelbindungen verschiedener Art regelmässig eine, oft sehr beträchtliche, Steigerung des Zerstreuungsvermögens hervorrufen.

Bemerkt sei noch zum Schluss, dass dieses so vielseitig ausgezeichnete Bindungssystem nicht nur die optischen, sondern auch andere physikalische Constanten chemischer Verbindungen in gleicher Weise zu beeinflussen vermag. Beispielsweise haben kürzlich Kay und Perkin<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass nach Beobachtungen von W. H. Perkin sen. Körper mit conjugirten Doppelbindungen eine abnorm hohe magnetische Rotation aufweisen.

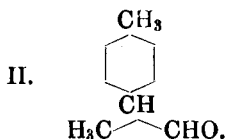
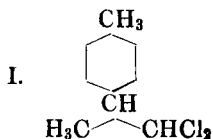
Durch Combination der verschiedenen, nur z. Th. hier ange deuteten Hilfsmittel der physikalischen Forschung, lässt sich mithin das Gewicht der den einzelnen Bestimmungen entnommenen Beweisgründe in Fragen der Constitutionsbestimmung beträchtlich verstärken.

Greifswald, Chemisches Institut.

### 599. K. Auwers: Notiz über einige aromatische Aldehyde und Ketone.

(Eingegangen am 22. October 1906.)

Es ist seinerzeit berichtet worden<sup>2)</sup>, dass beim Erhitzen des Chlorids I mit Wasser im Rohr auf 170—180° nicht der erwartete *p*-Methylhydratropasäurealdehyd (II), sondern ein isomerer Aldehyd von unbekannter Constitution entstehe.



<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 89, 854 ff. [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 1709 [1905].