

1.10-dioxy-decan,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_8 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , gewannen wir durch Reduktion von Diphenyl-decandion mit Natrium und Alkohol. Es krystallisiert aus Ligroin in weißen, verfilzten Nadelchen und verflüssigt sich bei  $70-72^\circ$ .

0.1644 g Subst.: 0.4880 g  $CO_2$ , 0.1353 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{30}O_2$ . Ber. C 80.93, H 9.27.

Gef. » 80.96, » 9.21.

#### 1.10-Diphenyl-*n*-decan [V.].

Diphenyl-dekadien wird in Methylalkohol gelöst und nach Zusatz einiger Hundertstel Gramm kolloidalen Palladiums mit Wasserstoff geschüttelt; es absorbiert ihn rapide, bis es 2 Mol. davon aufgenommen hat. Das Reduktionsprodukt siedet unter 12 mm Druck bei  $234^\circ$ ; es ist ein wasserhelles Öl von schwachem Geruch, aber starkem Lichtbrechungsvermögen, das bei niedriger Temperatur zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Ihren Schmelzpunkt beobachteten wir bei  $16-17^\circ$ .

0.1652 g Subst.: 0.5421 g  $CO_2$ , 0.1514 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{30}$ . Ber. C 89.73, H 10.27.

Gef. » 89.50, » 10.25.

Wir sind damit beschäftigt, auf ähnlichem Wege noch einige andere  $\omega, \omega'$ -diarylierte Fettkohlenwasserstoffe darzustellen, und hoffen, über den Erfolg unserer Versuche bald Näheres mitteilen zu können.

### 426. Fritz Eisenlohr:

#### Über die Spektrochemie von Nebenvalenzen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1911.)

In einer Abhandlung über die Spektrochemie der Körper, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, hatten Auwers und Eisenlohr<sup>1)</sup> dargelegt, daß in der vorhandenen Literatur nach Sichtung des Materials keinerlei Anhalt dafür besteht, daß gemeinhin in Körpern ohne eine konjugierte Lagerung von doppelten und dreifachen Bindungen im Molekül optische Exaltationen auftreten. Als einzige Ausnahmen wurden die Fälle des Dreiringes, der semicyclischen Doppelbindung und untergeordnet des Vierrings angeführt.

<sup>1)</sup> B. 43, 810 [1910].

Als das Gebiet der optischen Untersuchung erweitert und stickstoffhaltige Substanzen hinzugezogen wurden — es geschah dies zum Zwecke der Aufstellung neuer Stickstoffkonstanten für Refraktion und Dispersion — mußte offensichtlich jene frühere Beschränkung für die Klasse der kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Körper fallen gelassen werden. Schon vorher hatte sich bei der Neuaufstellung des ersten Teiles der Atomrefraktionen<sup>1)</sup> im Falle der Säurechloride eine regelmäßige Exaltation als Einzelfall bemerkbar gemacht, wo ebenfalls nicht die Bedingung eines Systemes aus konjugierten Doppelbindungen zutraf. Auf die Tatsache, daß dem Chlor in den Säurechloriden ein etwas erhöhter Wert gegenüber dem Chlor in anderen Chloriden zukommt, hatte übrigens schon Brühl<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht, ebenso wie ihm in der Gruppe von stickstoffhaltigen Körpern eine ganze Reihe von derartigen Erscheinungen aufgefallen war, ohne daß er jedoch diese hervorstechende Eigenschaft weiter verfolgt oder im Zusammenhang aufzuklären versucht hätte.

Zwei Gesichtspunkte ließen mir diese Anomalien als besonders beachtenswert erscheinen:

Einmal die Möglichkeit, auf Grund zu erforschender Gesetzmäßigkeiten das Heer der von Brühl aufgestellten optischen Stickstoffkonstanten auf einige wenige Äquivalente beschränken zu können, und zweitens die Aussicht, solche beim Stickstoff beobachteten optischen Anomalien mit anderen, in gewissen Beziehungen verwandten Elementen in Parallele zu stellen, ihre Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, und auch hier womöglich zahlenmäßige Normalwerte für derartige Exaltationen aufzustellen.

Die Atom-Äquivalente des Stickstoffs sollen demnächst an anderer Stelle als Fortsetzung der genannten ersten Arbeit veröffentlicht werden. Hier nur soviel davon, daß es unter Einhaltung der in der ersten Arbeit gegebenen Gesichtspunkte gelungen ist, die Zahl der 35 Arten von Stickstoff-Konstanten nun auf fünferlei Äquivalente einzuschränken.

An dieser Stelle soll in aller Kürze auf den zweiten Gesichtspunkt eingegangen werden: auf das Auftreten optischer Anomalien in Verbindungen mit Stickstoff und verwandten Elementen, bei denen das Auftreten der Exaltationen nicht oder nicht allein auf ein konjugiertes System von Doppelbindungen zurückzuführen ist. Wie weiter zu zeigen ist, stehen diese Fragen in gewissem Zusammenhang mit der optischen Depression, deren Auftreten nach den Ergebnissen dieser Arbeit zu erweitern ist.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 75, 585 [1910].

<sup>2)</sup> B. 40, 1153 [1907].

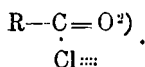
Folgende Tatsachen haben sich im Laufe dieser Untersuchung herausgestellt, welche im Anschluß an ihre Betonung mit einigen Beispielen belegt werden sollen:

I. Elemente, welche in mehreren Valenzstufen in Verbindung treten, rufen in konjugierter Stellung zu Doppelbindungen unter Umständen optische Exaltationen hervor. Als Träger dieser Eigenschaft sind offenbar die »Nebenvalenzen« des nicht völlig abgesättigten Elementes anzusehen.

Hierbei ist eine Abstufung in der Wirkung dieser gegenüber Doppelbindungen konjugierten Nebenvalenzen bemerkbar, je nach dem Grade, in dem die Elemente mehr oder minder abgesättigt sind.

Von bisher herangezogenen Elementen gehören hierher der einfach gebundene Sauerstoff, die Halogene, der Stickstoff, der Phosphor und der Schwefel, das sind also (mit Ausnahme von Brom und Jod) alles solche Elemente, für welche die Aufstellung einer einzigen Refraktions- und Dispersionskonstante seinerzeit nicht ausreichte<sup>1)</sup>.

Es wird sich empfehlen, für eine solche Art von Konjugation, soweit diese zu betonen ist, eine sie ausdrückende Schreibweise zu wählen, als welche z. B. für Säurechloride die folgende vorgeschlagen werden soll:



II. Die Gruppe dieser Elemente mit wirksamen Nebenvalenzen zeigt deutliche Unterabteilungen, je nach dem Grade des Absättigungszustandes. Während Stickstoff, Phosphor und Schwefel in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung beträchtliche Exaltationen in allen Fällen aufweisen, ist dies für die Gruppe der Halogene nur teilweise der Fall. Merkwürdigerweise entspricht der Kombination

$\begin{array}{c} \text{R}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O} \\ \text{Cl}:\!:\!:\end{array}$  eine Exaltation, während dem analog gebauten System  $\begin{array}{c} \text{R}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{C} \\ \text{Cl}:\!:\!:\end{array}$  optisch normale Werte zukommen. Der einfach gebundene Sauerstoff scheint eine Zwischenstellung zwischen beiden genannten Gruppen einzunehmen.

Über die Abstufung der Stärke der wirksamen Nebenvalenzen ergibt sich aus Tabelle I ein Bild.

<sup>1)</sup> Säurebromide und Säurejodide sind noch nicht optisch untersucht worden; eine Analogie mit den Säurechloriden ist bestimmt vor auszusehen.

<sup>2)</sup> Angewandt ist diese Schreibweise bereits in dem Refraktometrischen Hilfsbuch von Roth und Eisenlohr. Vergl. S. 83.

Tabelle 1.

		$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$ %	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$ %	Beobachter und Literatur
Anilin	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C} > \\ \vdots \end{array}$	+0.86 +0.86	+0.91 +0.92	+ 34 + 35	+ 33 + 36	Brühl, Ph. Ch. 16, 216 [1895] Perkin, Soc. 61, 287 [1892]
Thiophenol	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{C} \cdot \text{SH} \\ \text{C} > \\ \vdots \end{array}$	+0.35	+0.37	+ 21	+ 20	Eisenlohr
Anisol	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C} > \\ \vdots \end{array}$	+0.37 +0.39	— +0.40	+ 15 + 16	— + 18	Eykman, R. 12, 1 [1893] Nasini und Bernheimer, G. 15, 84.
Phenol	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{C} > \\ \vdots \end{array}$	+0.16 +0.12	— +0.13	+ 15 + 14	— + 18	Eykman, R. 12, 177 [1893] Eisenlohr
Chlorbenzol	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{C} \cdot \text{Cl} \\ \text{C} > \\ \vdots \end{array}$	-0.02 -0.02	-0.03 -0.02	+ 7 + 9	+ 11 + 12	Brühl, A. 200, 187 [1879] Perkin, l. c.
Brombenzol	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{C} \cdot \text{Br} \\ \text{C} > \\ \vdots \end{array}$	-0.01 -0.02	-0.03 -0.03	+ 8 + 8	+ 9 + 9	Brühl, l. c. Perkin, l. c.
Jodbenzol	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{C} \cdot \text{J} \\ \text{C} > \\ \vdots \end{array}$	±0.00	+0.01	+ 8	+ 9	Perkin, l. c.
zum Ver- gleich: Toluol	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C} > \\ \vdots \end{array}$	+0.12	+0.15	+ 9	+ 13	Landolt und Jahn, Ph. Ch. 10, 303 [1892]

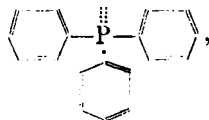
## Ausführungen zu Tabelle I.

I. In allen Fällen liegt eine einfache Konjugation zwischen einer Äthylenbindung und Nebenvalenzen vor, die durch eine zentrale Ringbindung gestört ist. Daß Störungen in demselben Richtungssinn wie in einer gewöhnlichen Konjugation wirken, also die Exaltation herabdrücken, wird im weiteren Verlaufe nachgewiesen werden.

II. Zum Vergleich sind die Werte für das Toluol als entsprechendes System beigesetzt. Wie schon an verschiedenen früheren Stellen betont wurde, liegt hier nicht mehr die völlig neutrale Konjugation des Benzolkerns vor, und infolgedessen finden wir bei diesem Vergleichskörper für Refraktion wie für Dispersion eine kleine, nicht beträchtliche optische Exaltation.

Von den aufgeführten Körpern wirkt entschieden am ungesättigsten der stickstoffhaltige, das Anilin mit Exaltationen für die Refraktion von ca. 0.9 Einheiten, für die Dispersion von ca. 35 %, Werte, die nahe an die Exaltationen des Styroltyps heranreichen ( $E \Sigma$  Refr. + 1.1,  $E \Sigma$  Disp. + 45 %). Eingesetzt sind hierbei für das Stickstoffatom

die Konstanten für primären, aliphatischen Amido-Stickstoff<sup>1)</sup>. Derartige Exaltationen läßt auch der entsprechende phosphorhaltige Körper, das Phenylphosphin, erwarten, doch wurde von der Untersuchung dieses an der Luft so überaus leicht zersetzlichen Körpers Abstand genommen, zumal phosphorhaltige Verbindungen für spektrochemische Zwecke kaum in Betracht kommen dürften. Daß jedoch ganz analoge Fälle vorliegen, geht aus einem Vergleich der Körper  $P(C_2H_5)_3$  und  $P(C_6H_5)_3$  hervor. Während Zecchini<sup>2)</sup> aus dem ersteren Körper, dem Triäthylphosphin, als Refraktions-Äquivalent des Phosphors für den Strahl D 9.47 berechnet, ergibt sich für das Triphenylphosphin,



dieser Wert zu 11.79, womit ca. 2 Einheiten auf Rechnung der Konjugationen zwischen Benzol-Doppelbindung und Nebenvalenzen zu setzen wären.

Es waren auch gerade diese beiden Elemente, Stickstoff und Phosphor, deren aufgestellte<sup>3)</sup> Atomrefraktionen die allergrößte Mannigfaltigkeit aufwiesen, so lange man noch nicht auf die hier betonten Verhältnisse einging.

Als Vertreter einer geschwefelten Verbindung zeigt die Tabelle die Daten des Thiophenols, dem zur Berechnung der theoretischen Werte das Mittel der aus 3 Mercaptanen ( $C_2H_5.SH$ ,  $C_4H_9.SH$ ,  $C_6H_{11}.SH$ ) nach Bestimmungen von Nasini<sup>4)</sup> berechneten Schwefel-äquivalente zugrunde gelegt sind. Die einzelnen Äquivalente stimmen sehr gut unter einander überein, ihr Mittel beträgt für  $H_\beta-H_\alpha$  7.63, für D 7.69, für  $H_\beta-H_\alpha$  0.21, für  $H_\gamma-H_\alpha$  0.35.

Die in der Tabelle aufgeführten Exaltationen für Refraktion = ca. +0.35, für Dispersion = +20 % betonen deutlich eine vorhandene konjugierte Stellung.

Ähnlich hohe Überschüsse liefern Äther, deren Sauerstoffatom konjugiert zu einer Doppelbindung steht, für die Refraktion ca. +0.4, für die Dispersion ca. +17 %. Das sind, wenigstens für die Refraktion, bedeutend höhere Zahlenwerte als für entsprechende Verbindungen mit Hydroxyl-Sauerstoff; im Einklang damit steht auch

<sup>1)</sup> Aus Roth und Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch, S. 128.

<sup>2)</sup> Zecchini, R. A. L. [5] 1, II, 433 [1892]; 2, I, 31 [1893]; 2, II, 193 [1893].

<sup>3)</sup> Für Stickstoff vergl. Zusammenstellung in den Tabellen von Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 264. Für Phosphor vergl. die Zusammenstellung von Rimbach in Graham-Ottos Lehrbuch, 1. Bd., 3. Abtlg., S. 630.

<sup>4)</sup> Nasini, B. 25, 2878 [1892].

die Tatsache, daß die Refraktions- und Dispersions-Äquivalente für die ungesättigtere Form des Sauerstoffs, den Äther-Sauerstoff, sich höher berechnen als für den Hydroxyl-Sauerstoff. Die Werte für das Phenol,  $E_{\text{Refr.}} = \text{ca. } +0.13$ , für die Dispersion von ca.  $+15\%$ , decken sich annähernd mit denen des Toluols. Hier wie bei den folgenden Halogenen ist der Zustand des Nichtabgesättigtseins kein derartiger, daß er sich in dem Fall der einfachen, einmal zentralgestörten Konjugation zum Ausdruck bringt. Im Gegenteil ergeben die Halogene im Vergleich mit den Toluol-Werten für die Refraktion einen beinahe merklichen Minderertrag.

Zu untersuchen bleibt nun, in welchen Fällen auch die Verbindungen mit schwächer wirkenden Nebenvalenzen — das wären solche mit Hydroxyl-Sauerstoff sowie mit Halogenen — deutliche Exaltationen liefern. Es seien hier die halogenhaltigen Verbindungen — chlor- und bromhaltige sind bisher nur in den Bereich der Untersuchung gezogen — vorausgenommen. Als einer dieser Fälle wurden bereits die Säurechloride,  $\begin{matrix} \text{R.C:O} \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$  erwähnt, denen gegenüber den Chloriden ein um 0.4 Einheiten für die Refraktion und 0.03 Einheiten (ca.  $20\%$ ) für die Dispersion höheres Äquivalent für Chlor zukommt.

Über zwei Körper vom Typ  $\text{C:C.Hal}$  liegen Untersuchungen von Carrara<sup>1)</sup> vor, der das Vinylbromid,  $\begin{matrix} \text{CH}_2:\text{CH} \\ | \\ \text{Br} \end{matrix}$  (I), und das nächst höhere Homologe,  $\begin{matrix} \text{CH}_2:\text{CH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{Br} \end{matrix}$  (II) optisch untersuchte. Beide Bestimmungen ergeben Minderbeträge der gefundenen Werte gegenüber den berechneten (I  $E_{\Sigma} \text{Refr.} = -0.45$ ,  $E_{\Sigma} \text{Disp.} = -8\%$ ; II  $E_{\Sigma} \text{Refr.} = -0.35$ ,  $E_{\Sigma} \text{Disp.} = -5\%$ ) an Stelle der erwarteten Exaltation. Ein Versuch, sorgfältig gereinigtes Vinylbromid auf Refraktion und Dispersion hin zu untersuchen, scheiterte an der sommerlichen Temperatur, bei der der niedrige Siedepunkt des Körpers ( $16-17^\circ$ ) keinerlei zuverlässige Dichtebestimmung erzielen ließ. Die Untersuchung eines Körpers mit einem solchen ungestörten System mußte deshalb auf den Winter verschoben werden.

Von Brühl<sup>2)</sup> liegt die optische Untersuchung eines Paares von Stereoisomeren,  $\begin{matrix} \text{CH}_3:\text{CH}:\text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Br} \end{matrix}$ , vor (gestört), des Monobrompseudobutylens und des Bromwasserstoff-dimethylacetylens. Beide liefern für Refraktion wie Dispersion normale Werte (für Refr. ca.  $-0.1$ , für Disp.  $\pm 0\%$ ). Auch hier also wie bei den Halogenbenzolen treten infolge Störung der Konjugation keine Exaltationen auf.

<sup>1)</sup> Carrara, G. 23, II, 1 [1893].    <sup>2)</sup> Brühl, Ph. Ch. 21, 385 [1896].

So blieb vor der Hand als letzter Fall zum Studium der optischen Wirkung dieser Nebenvalenzen der der gehäuften Konjugation, z. B. in einem System wie  $O:C:C:C.C.Hal$ .

Bekannt war bereits durch die Untersuchungen Brühls<sup>1)</sup>, daß dem entsprechenden stickstoffhaltigen Körper, dem  $\beta$ -Aminocrotonester,  $\text{NH}_2.C(CH_3):C.C(OC_2H_5):O$ , ganz außerordentlich hohe Exaltationen zukommen, und bereits Brühl sah darin die Folge der konjugierten Stellung des Stickstoffs zu einer bereits bestehenden Konjugation von Doppelbindungen (also gehäuften Konjugation). Die Höhe dieser Exaltationen wurde durch eine eigene Untersuchung eines frisch dargestellten Präparates bestätigt gefunden:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Brühl . . . . .	+ 1.91	+ 2.04	+ 102 %	+ 120 %
E. . . . .	+ 1.98	+ 2.11	+ 102 »	+ 122 »

wogegen für ein einfach konjugiertes und entsprechend gestörtes System,  $R.C:C.C=O$ , für  $E\Sigma$  Refr. + 0.5, für  $E\Sigma$  Disp. + 20 %



als Exaltation zu erwarten ist<sup>2)</sup>. Für den entsprechenden Körper mit Hydroxylsauerstoff an Stelle des Stickstoffs, den  $\beta$ -Oxy-crotonester,  $\text{OH}.C(CH_3):CH.C(OR):O$ , hatte eine ganz kürzlich erschienene Arbeit von Knorr<sup>3)</sup> die Daten geliefert, aus denen sich für den Strahl D die noch sehr bedeutende Exaltation von 1.4 Einheiten berechnet.

Die nun in Angriff genommene entsprechende Chlor-Verbindung, der  $\beta$ -Chlor-crotonensäureester (*iso*) ergab derartig hohe Überschüsse nicht; immerhin macht sich durch die Wirkung der Nebenvalenzen eine Steigerung der Exaltation gegenüber dem Vergleichssystem einfach konjugierter Doppelbindungen bemerkbar:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$R.C:C.C:O$	+ 0.5		+ 20 %	
$\begin{array}{c} R \quad OR \\   \quad   \\ C=C \\   \quad   \\ R \quad OR \end{array}$				
$\text{Cl}.C:C.C:O$	+ 0.55	+ 0.60	+ 30 %	+ 31 %
$\begin{array}{c} CH_3 \quad OC_2H_5 \\   \quad   \\ C=C \\   \quad   \\ CH_3 \quad OC_2H_5 \end{array}$				

Das Halogen vermag also auch in dieser Art von gehäufter Konjugation (wo seine Wirkung einer Störung ausgesetzt ist) nur eine nicht sehr beträchtliche Steigerung der schon vorhandenen Exaltation zu bewirken.

Erwähnt sei ferner noch eine Verbindung, bei der durch Vermittlung der Nebenvalenzen des Äther-Sauerstoffs eine derartig

<sup>1)</sup> Brühl, Ph. Ch. 16, 216 [1895].

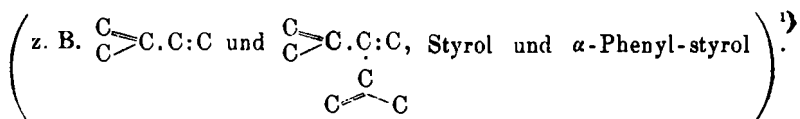
<sup>2)</sup> Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 29 [1911].

<sup>3)</sup> Knorr, B. 44, 1144 [1911].





Für solche Systeme mit gekreuzter Konjugation, an der Nebenvalenzen eines nicht abgesättigten Elementes beteiligt sind, verzeichnet sich demnach gegenüber dem einfach konjugierten, nur einmal gestörten System  $\left( \begin{array}{c} \text{CH:C} \text{---} \text{C:O} \\ \text{Cl} \text{:} \text{---} \text{OR} \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} \text{CH:CH.C:O} \\ \text{OR} \end{array} \right)$  eine recht beträchtliche Schwächung der Exaltation (Refraktion um ca. 75 %, Dispersion um 50 % der ursprünglichen Werte). Wir sehen demnach die optische Wirkung dieser Art von gehäufter Konjugation sich anders äußern als bei einer gehäuften, nur aus Doppelbindungen bestehenden Konjugation. In diesem zweiten Falle pflegt die Exaltation der einfachen ungestörten Konjugation nach Eintritt einer zweiten Konjugation in die erste sich auf derselben Höhe zu halten:



Daß wirklich im Falle des  $\alpha$ -Chlor-crotonesters die Nebenvalenzen des Chloratoms als Bestandteil einer gekreuzten Konjugation, und nicht etwa einfach als störender Substituent von der Wirkung einer Seitenkette in Aktion tritt, ergibt die Nebeneinanderstellung der Zahlen entsprechender Systeme<sup>2)</sup>.

Tabelle IV.

	E $\Sigma$ Refr.	E $\Sigma$ Disp. %
$\begin{array}{c} \text{CH:CH.C:O} \\ \text{OR} \end{array}$	+ 0.80	30
$\begin{array}{c} \text{CH:C} \text{---} \text{C:O} \\ \text{R OR} \end{array}$	+ 0.50	20
$\begin{array}{c} \text{CH:C} \text{---} \text{C:O} \\ \text{Cl} \text{:} \text{---} \text{OR} \end{array}$	+ 0.13	+ 16

Hier ist wohl die geeignete Stelle, um auf einen Punkt einzugehen, der bisher mit Absicht völlig aus dem Spiel blieb: in jeder

<sup>1)</sup> Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 58 [1911].

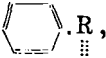
<sup>2)</sup> loc. cit. S. 29.



Vergleich des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amino-crotonesters geworden; bedauerlicherweise wurde jedoch bei wiederholten Versuchen, den  $\alpha$ -Ester darzustellen, kein Resultat erzielt.

### Verhalten der Konjugationen aus Doppelbindungen und Nebervalenzen gegenüber Störungen.

Bereits mehrfach vorausgenommen wurde, daß Störungen konjugierter Systeme aus Doppelbindungen und Nebervalenzen im allgemeinen in demselben Sinne wie eine gewöhnliche Konjugation aus Doppelbindungen beeinflussen. Doch tritt hier eine Sondererscheinung, wie wir sehen werden, auf: die Tatsache, daß mehrfache Störung eine Konjugation aus Doppelbindungen und Nebervalenzen bis zur absoluten Depression beeinflussen kann.

Die bisher betrachteten Fälle gehören meist schon einmal gestörten Systemen an (z. B. ·R,  $\begin{matrix} \text{R} \cdot \text{C} : \text{O} \\ | \\ \text{Cl} \cdots \end{matrix}$  u. s. f.) und zeigen demgemäß schon verminderte Exaltationen, hauptsächlich in der Refraktion, weniger in der Dispersion beeinflusst.

Untersucht wurde z. B. im Vergleich zum  $\beta$ -Amino-crotonester, die zugehörige  $\alpha$ -Äthyl-Verbindung, also ein Paar in der Reihe der gehäuften Konjugationen:

Tabelle VI.

	E $\Sigma_{\alpha}$	E $\Sigma_D$	E $\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$ %	F $\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$ %
$\begin{matrix} \cdots \text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{O} \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	+ 1.98	+ 2.11	+ 102	+ 122
$\begin{matrix} \cdots \text{NH}_2 \cdot \text{C} = \text{C} - \text{C} : \text{O} \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	+ 0.69	+ 0.81	+ 91	—

Vergleichsreihen über derartige Verhältnisse bei einem konjugierten System finden wir in den Reihen der Säureamide und Carbaminsäureester bei Brühl<sup>1)</sup> und O. Schmidt<sup>2)</sup> (siehe Tabelle VII, S. 3200 und 3201).

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 16, 193 [1895].

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 58, 513 [1907].

Die folgende kleine Tabelle soll die Mittelwerte aus Tabelle VII aufführen, im Anschluß an sie sollen die Gruppen diskutiert werden.

Tabelle VIII.

Nr.		$EM_{\alpha}$	$EM_D$	$EM_{\gamma} - M_{\alpha}$
1	$\begin{array}{c} \text{:NH}_2 \cdot \text{C}:\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	+ 0.37	+ 0.36	+ 0.06
2	$\begin{array}{c} \text{:NH} \cdot \text{C}:\text{O} \\   \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$	+ 0.24	+ 0.24	+ 0.04
3	$\begin{array}{c} \text{:NH}_2 \cdot \text{C}:\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$	+ 0.21	—	+ 0.02
4	$\begin{array}{c} \text{:N} \quad \text{C}:\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{H} \end{array}$	- 0.16	- 0.18	- 0.01
5	$\begin{array}{c} \text{:N} \quad \text{C}:\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	- 0.36	- 0.37	- 0.01
6	$\begin{array}{c} \text{:NH}_2 \cdot \text{C}:\text{O} \\   \\ \text{:OR} \end{array}$	—	- 0.03	—
7	$\begin{array}{c} \text{:NH}_2 - \text{C}:\text{O} \\   \quad \text{:OR} \\ \text{R} \end{array}$	- 0.21	- 0.22	- 0.04
8	$\begin{array}{c} \text{:N} \quad \text{C}:\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{:O} \cdot \text{R} \end{array}$	- 0.36	- 0.39	- 0.11

Während der Stammkörper, das Formamid, eine deutliche Exaltation aufweist, die auch — wenn schon verringert — noch bei einer einzigen Störung im System (2 und 3) fortbesteht, geht der Einfluß einer zweiten hinzugesetzten Störung soweit (4), daß eine optische Depression auftritt, die durch einen weiteren Substituenten (5) noch verstärkt wird.

Bei der zweiten Abteilung — den Carbaminsäureestern —, ist an das S — zu erinnern. Im Stammkörper liegt eine gekreuzte Konjugation vor, welche die Werte auf ungefähre Normalität herabdrückt. Zutritt weiterer Substituenten wirkt im gleichen Sinne wie oben, und wir sehen für den Fall des Mono- wie Dialkyl-carbaminsäureesters deutliche bis beträchtliche Minderbeträge sich verzeichnen.

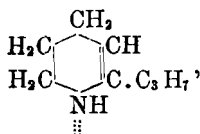
Die optische Depression ist demnach nicht allein auf heterocyclische Systeme beschränkt, sondern tritt gesetzmäßig auch in anderen Reihen auf.

Tabelle VII. 1)

	$E M_{\alpha}$	$E M_D$	$E M_{\gamma} - M_{\alpha}$	Beobachter und Litteratur
Formamid . . . . .	+ 0.37	+ 0.36	+ 0.06	Brühl, Ph. Ch. 16, 198 [1895].
	+ 0.38	—	—	
	+ <b>0.37</b>	+ <b>0.36</b>	+ <b>0.06</b>	Eykman, R. 12, 172 [1893].
Isobutyl-formamid . . . . .	+ 0.26	+ 0.24	+ 0.03	O. Schmidt, Ph. Ch. 58, 513 [1907].
	+ 0.23	+ 0.23	+ 0.04	
	+ <b>0.24</b>	+ <b>0.24</b>	+ <b>0.04</b>	
Isoamyl- » . . . . .	+ 0.21	—	+ 0.02	Eykman, loc. cit.
Acetamid . . . . .	+ 0.21	—	—	
	+ 0.21	—	+ 0.01	
	+ <b>0.21</b>	—	+ <b>0.02</b>	( $\beta - \alpha$ )
Propionamid . . . . .	— 0.12	— 0.13	± 0.00	Brühl, loc. cit.
Dimethyl-formamid . . . . .	— 0.30	— 0.32	— 0.02	O. Schmidt, loc. cit.
	— 0.14	— 0.10	— 0.01	
	— 0.08	— 0.10	— 0.02	
	— <b>0.16</b>	— <b>0.16</b>	— <b>0.01</b>	
Di-n-propyl- » . . . . .	— 0.36	— 0.37	— 0.01	Brühl, loc. cit.
Di-i-propyl- » . . . . .				
Di-i-amy- » . . . . .				
Dimethyl-acetamid . . . . .				



In cyclischen Systemen kann ein derartiger Substituent durch eine Ringbindung vertreten sein; diese bewirkt im Zusammenwirken mit einem zweiten störenden Substituenten für ein konjugiertes System aus Doppelbindung und Nebenvalenzen ebenfalls Depression. Dieser Fall liegt z. B. in dem von Brühl<sup>1)</sup> untersuchten  $\gamma$ -Conicein,



vor, wo für dieses cyclische System diese Depression eine sehr beträchtliche ist:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{EM}_\alpha & \text{EM}_D & \text{EM}_\gamma - \text{M}_\alpha \\
 -0.79 & -0.83 & -0.14
 \end{array}$$

#### Konjugation von Nebenvalenzen untereinander.

Entsprechend der Tatsache, daß eine Konjugation aus Doppelbindung und Nebenvalenzen eines nicht völlig abgesättigten Elementes Exaltationen und — wie oben gezeigt — unter Umständen auch Depressionen zur Folge haben kann, bleibt die Frage offen, ob auch Nebenvalenzen gegen Nebenvalenzen konjugiert dasselbe Verhalten zeigen.

Auch hier sind Sonderfälle zu unterscheiden: einmal die Konjugation aus Nebenvalenzen ein und desselben Elementes, z. B. .S.S., und zweitens die konjugierte Stellung zweier verschiedener,  $\ddot{\text{N}} \ddot{\text{N}}$  nicht völlig abgesättigter Elemente.

Für den ersten Fall liefern besonders Poly-chloride und -bromide (die Halogenatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden), die früher zum Zweck der Neuauftellung der Atomrefraktionen kritisch betrachtet wurden, einen Anhalt: regelmäßig erhöhte Konstanten gegenüber den Monohalogenkörpern resultierten dabei nicht. Dasselbe beobachtete Brühl<sup>2)</sup> für konjugierte Stickstoffatome in der Gruppe der Hydrazine,  $\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2$ , ebenso wie auch aliphatische Disulfide R.S.S.R gegenüber den Schwefeläthern R.S.R keine bemerkbare Exaltation aufweisen. Auf Grund dieser Beispiele kann man annehmen, daß diese Art von unter einander konjugierten

<sup>1)</sup> Ph. Ch. **22**, 392 [1897].

<sup>2)</sup> Brühl, B. **40**, 1155 [1897].

Nebervalenzen nicht imstande ist, exaltierende optische Daten zu liefern.

Anders im zweiten Fall, wo die Nebervalenzen zweier verschiedener Elemente zu einander in konjugierter Stellung stehen. In der Reihe der Dichlor-amine<sup>1)</sup>,  $R.N \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \vdots \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$ , fiel es bereits Brühl auf, daß in dieser Körpergruppe sich für den Stickstoff wesentlich erhöhte Äquivalente berechnen, wovon der Grund eben in der konjugierten Stellung der Chloratome zum Amido-Stickstoff zu suchen ist.

Tabelle IX.

		$E \Sigma_x$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ %
Isopropyldichloramin	$C_3H_7.N \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \vdots \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$	+ 0.73	+ 0.76	+ 20
Isobutyldichloramin	$C_4H_9.N \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \vdots \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$	+ 0.75	+ 0.77	+ 19
Isoamyldichloramin	$C_5H_{11}.N \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \vdots \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$	+ 1.19	+ 1.20	+ 16

Als zweites derartiges Beispiel sei der Fall der Konjugation der Nebervalenzen von Schwefel und Chlor genannt. Während sich für den Schwefel in unkonjugierter Form für den Strahl D das Refraktionsäquivalent zu 7.87 berechnet, ergibt sich diese Konstante aus den Beobachtungen am Schwefeldichlorid  $S \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \vdots \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$  zu 8.51, wonach 0.85 Einheiten als Exaltation dieser Art von konjugiertem System anzusehen ist<sup>2)</sup>.

Bestimmte derart ungesättigte Elemente in konjugierter Stellung zu einander verhalten sich jedoch nicht in gleicher Weise. Nach den Beobachtungen Brühls<sup>3)</sup> kommen dem Hydroxylamin,  $HO.NH_2$ ,  
 $\begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix}$   
 ebenso wie den aliphatischen Substitutionsprodukten  $HO.NH.R$   
 $\begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix}$   
 optisch normale Werte zu.

<sup>1)</sup> Brühl, Ph. Ch. 16, 510 [1895].

<sup>2)</sup> Zahlen von Costa, G. 20, 307 [1890]; die Berechnung auf Grund der alten Atomrefraktionen von Conradi übernommen.

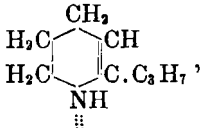
<sup>3)</sup> B. 40, 1155 [1907].



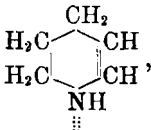
## Der Fall der optischen Depression.

In einer seiner letzten spektrochemischen Arbeiten, einer Zusammenfassung der bis dahin bekannten Gesetzmäßigkeiten auf dem Gebiete der Refraktion und Dispersion, definierte Brühl<sup>1)</sup> die optische Depression als Eigentümlichkeit heterocyclener Systeme, das sind ungesättigte heterocyclische Verbindungen.

Wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, muß einmal der Begriff der optischen Depression unter Umständen auch auf acyclische Körper ausgedehnt werden, andererseits deprimieren nicht alle Heterocyclene an und für sich.

Das von Brühl angeführte  $\gamma$ -Conicein,  , de-

primiert; aber augenscheinlich nur deshalb, weil in sein konjugiertes System aus Äthylen-Bindung und Nebervalenzen zwei Störungen eingreifen, eine Ringverbindung und eine  $C_3H_7$ -Gruppe. Beim Stamm-

körper, dem Piperidein,  , ist im Gegenteil eine Exal-

tation zu erwarten. Leider ist dies nicht ohne weiteres durch eine optische Untersuchung zu belegen, da solche Systeme nur äußerst schwer darzustellen sind, und speziell das erreichbare Piperidein flüssig nur im dimolekularen Zustand erhältlich ist.

Anders liegt der Fall bei den heterocyclischen Körpern von aromatischem Charakter, wie Furan, Pyrrol, Thiophen und deren Derivaten<sup>2)</sup>. Ihnen ist die optische Depression eigentümlich, und nur exocyclische Konjugation<sup>3)</sup> vermag die Depression aufzuheben. Diese optische Depression ist nicht wie sonst durch Störungen einer Konjugation aus Äthylenbindung und Nebervalenzen veranlaßt, und es gelang bisher nicht, diese Eigentümlichkeit aufzuklären.

Immerhin wäre vermutungsweise auf Grund der vorhergehenden Darlegungen eine auf Analogieschlüssen beruhende Art von Erklärung möglich, ja vielleicht ist ihr auch ein gewisser Grad von Wahrscheinlichkeit nicht abzuspochen.

<sup>1)</sup> B. 40, 1157 [1907].

<sup>2)</sup> Pyridin, Chinolin u. s. f. gehören nicht hierher, da in diesen Verbindungen das Stickstoffatom doppelt gebunden ist.

<sup>3)</sup> Brühl, l. c. S. 1158.

Tabelle X.

		EM <sub>x</sub>	EM <sub>v</sub>	EM <sub>γ</sub> -M <sub>x</sub>	Beobachter und Literatur.
Furan,	$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\   \quad   \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\   \\ \text{O} \\    \\ \vdots \end{array}$	-0.60	--	-0.06	Nasini und Carrara, G. 24, I, 256 [1894]. Auwers, Privat-Mittlg.
Furfur- alkohol,	$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\   \quad   \\ \text{HC} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\   \\ \text{O} \\    \\ \vdots \end{array}$	-0.38	-0.40	+0.02	Nasini und Carrara, l.c.
1.4-Dimethyl- furan,	$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\    \\ \vdots \end{array}$	-0.20	-0.22	+0.04	Nasini und Carrara, l.c.
Pyrrol,	$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\   \quad   \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \vdots \end{array}$	-0.20	-0.22	-0.02	Brühl, Ph. Ch. 16, 200 [1895]. Nasini und Carrara, l.c.
1.4-Dimethyl- pyrrol,	$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \vdots \end{array}$	-0.24	-0.29	+0.10	Nasini und Carrara, l.c.
Thiophen,	$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\   \quad   \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\   \\ \text{S} \\   \\ \vdots \end{array}$	-0.97	-0.96	-0.03	Brühl, l. c. Knops, A. 248, 175 [1888]. Nasini und Scala, R. A. L. 1886, 17.
1.4-Dimethyl- thiophen,	$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{S} \\   \\ \vdots \end{array}$	-0.42	-0.38	+0.07	Nasini und Carrara, l.c.

Es war gezeigt worden, daß sie in den Fällen von gekreuzter Konjugation, an der die Nebervalenzen eines ungesättigten Elementes beteiligt sind, keine völlige Analogie mit einer nur aus Doppelbindungen bestehenden gekreuzten Konjugation besteht. Während hier ungefähr

der Wert der einfachen, ungestörten Exaltation bestehen bleibt, tritt im anderen Falle, z. B. dem des  $\alpha$ -Chlor-crotonsäureesters,  $\begin{array}{c} \text{C}:\text{C} \text{---} \text{C}:\text{O} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{Cl} \quad \text{OR} \end{array}$ ,

eine charakteristische Verminderung der Exaltation auf. Nimmt man einen solchen Einfluß im cyclischen System als besonders groß<sup>1)</sup> an,

so würde hierdurch eine Depression in einem Systeme wie  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{X} \\ \vdots \end{array}$

möglicherweise erklärlich sein.

Daß eine ganz besondere Beziehung zwischen den Äthylenbindungen und den Nebenvalenzen besteht, darauf verweist in diesen Verbindungen die merkwürdige Tatsache, daß in derartige Systeme ein-tretende störende Substituenten, z. B. im Falle des Furfur-alkohols,

$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \vdots \end{array}$  C.CH<sub>2</sub>.OH, oder des 1.4-Dimethyl-furans,  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \vdots \end{array}$  H<sub>3</sub>C.C C.CH<sub>3</sub>,

die Depression vermindern. Diese Verhältnisse sind aus der Zusammenstellung in Tabelle X ersichtlich.

Über diese Vermutung hinaus soll vor der Hand nicht weiter auf das merkwürdige optische Verhalten dieser Körperklasse eingegangen werden.

#### Zusammenfassung.

I. Bei Elementen, welche in mehr als einer Valenzstufe in Verbindung treten, machen sich in optischer Beziehung die verfügbaren Nebenvalenzen geltend. Auf ihren Einfluß, d. h. ob sie stärker oder schwächer in Kraft treten, ist es zurückzuführen, daß einem und demselben Element mehrere Äquivalente zukommen können (z. B. Äther- und Hydroxylsauerstoff; primärer, sekundärer und tertiärer Amidstickstoff).

II. Der ungesättigte Charakter dieser Nebenvalenzen tritt dadurch besonders hervor, daß sie in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung<sup>2)</sup> und unter Umständen auch zu den Nebenvalenzen eines anderen derartigen Elementes optische Exaltationen zu bewirken vermögen.

<sup>1)</sup> Erinnert sei an den Fall des  $\alpha$ -Phellandrens, wo die Störung der Konjugation sich zahlenmäßig viel stärker, als z. B. bei einer acyclischen Verbindung ausdrückt.

<sup>2)</sup> Auf eine Konjugation von dreifacher Bindung und Nebenvalenzen wurde nicht eingegangen. Zu vermuten ist, daß hier in optischer Hinsicht zwischen Äthylen- und Acetylenbindung eine Analogie besteht.

III. Die Höhe dieser Exaltationen ist meist nicht groß, jedenfalls fast stets nicht mit solchen aus analogen Konjugationen von Doppelbindungen zu vergleichen. Die Höhe der Exaltation schwankt je nach dem Grade, wie weit das betreffende Element abgesättigt ist.

IV. Störungen, in solche Konjugationen eingeführt, schwächen die Exaltation. Dieser Einfluß geht soweit, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei und mehr störenden Substituenten die Exaltation zur Depression geworden ist.

V. Gekreuzte Konjugationen, an denen Nebervalenzen beteiligt sind, gestalten sich optisch nicht analog dem gleichen System von Doppelbindungen. In dem ersteren System tritt eine sehr bedeutende Schwächung der Exaltation gegenüber der einfach konjugierten Doppelbindungen ein<sup>1)</sup>.

VI. Die optische Depression ist als solche nicht allein auf aromatische heterocyclische Körper beschränkt. Als Folge von Störungen kann sie auch in anderen Körperklassen, in acyclischen wie in alicyclischen Verbindungen auftreten.

VII. Die optische Rolle der Nebervalenzen eines nicht völlig abgesättigten Atomes zeigt sich ganz besonders in den Zahlenwerten für die Refraktion, zumeist weniger für die Dispersion.

#### Untersuchtes Material.

Phenol,  $C_6H_6O$ . Mol.-Gew. 94.05.

Sdp.<sub>25°</sub> = 91.4°,  $d_4^{40.6}$  = 1.0596,  $n_a$  = 1.53691,  $n_D$  = 1.54247,  $n_\beta$  = 1.55581,  $n_\gamma$  = 1.56840 bei 40.6°.

Thiophenol,  $C_6H_6S$ . Mol.-Gew. 110.1.

Sdp.<sub>30°</sub> = 77°,  $d_4^{23.2}$  = 1.0739,  $n_a$  = 1.57971,  $n_D$  = 1.58613,  $n_\beta$  = 1.60285,  $n_\gamma$  = 1.61685 bei 23.2°.

$\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester,  $C_8H_{11}O_2N$ . Mol.-Gew. 129.1.

Sdp.<sub>14.5</sub> = 105.4—107.0°,  $d_4^{18.8}$  = 1.0219,  $n_a$  = 1.49479,  $n_D$  = 1.50067,  $n_\beta$  = 1.51647,  $n_\gamma$  = 1.53160 bei 18.8°.

$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -amino-crotonsäure-äthylester,  $C_8H_{15}O_2N$ .

Mol.-Gew. 157.1.

Schmp. = 59—60°,  $d_4^{65.2}$  = 0.9526,  $n_a$  = 1.47040,  $n_D$  = 1.47557,  $n_\beta$  = 1.48909 bei 65.2°.

<sup>1)</sup> Der komplizierte Fall der gekreuzten Konjugation aus einer Doppelbindung und zwei ungesättigten Atomen ( $C=C<\begin{smallmatrix} X \\ \vdots \\ X \end{smallmatrix}$ ) wurde noch nicht untersucht.

$\alpha$ -Chlor-crotonsäure-methylester,  $C_5H_7O_2Cl$ . Mol.-Gew. 134.5.

Sdp.<sub>762</sub> = 161.5–161.7°,  $d_4^{22.6} = 1.1587$ ,  $n_D = 1.45302$ ,  $n_D = 1.45634$ ,  
 $n_B = 1.46477$ ,  $n_\gamma = 1.47187$  bei 22.6°.

$\alpha$ -Chlor-crotonsäure-äthylester,  $C_6H_9O_2Cl$ . Mol.-Gew. 148.5.

Sdp. = 175.0–175.5°,  $d_4^{19.8} = 1.1133$ ,  $n_D = 1.45065$ ,  $n_D = 1.45378$ ,  $n_B = 1.46174$ ,  
 $n_\gamma = 1.46852$  bei 19.8°.

$\beta$ -Chlor-*iso*-crotonsäure-äthylester,  $C_6H_9O_2Cl$ . Mol.-Gew. 148.5.

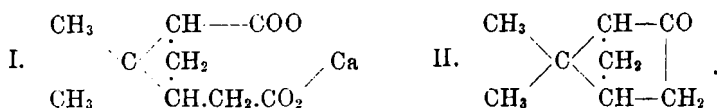
Sdp. = 159–161°,  $d_4^{18.7} = 1.0924$ ,  $n_D = 1.45065$ ,  $n_D = 1.45423$ ,  $n_B = 1.46308$ ,  
 $n_\gamma = 1.47065$  bei 18.7°.

#### 427. W. Bonsdorff: Über die Produkte der trocknen Destillation des pinsauren Calciums.

[Vorläufige Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Handelshochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1911.)

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der manche zweibasischen Säuren durch trockne Destillation ihrer Calciumsalze cyclische Ketone bilden, und des großen Interesses, welches die ringförmigen Verbindungen in mehrerer Hinsicht beanspruchen, habe ich, durch Prof. G. Komppa angeregt, mittels trockner Destillation des Calciumsalzes der zweibasischen Pinsäure I ein bicyclisches Keton II darzustellen versucht.



Die nach Baeyers<sup>1)</sup> Vorschrift dargestellte Pinsäure wurde mit dem Doppelten der berechneten Menge Calciumhydroxyd und etwas Wasser zusammengerieben, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem Trockenschrank bei 130° getrocknet und dann in einer mit kurzem Kühler verbundenen Retorte sehr vorsichtig destilliert. Erst ging ein wenig Wasser über, dann bildeten sich weiße Nebel, welche sich in der Vorlage zu einem braunen, sehr intensiv riechenden Öl kondensierten. Das Reaktionsprodukt wurde einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. In der Vorlage bekam man auf solche Weise ein gelbes, auf dem Wasser schwim-

<sup>1)</sup> B. 29, 25 [1896].