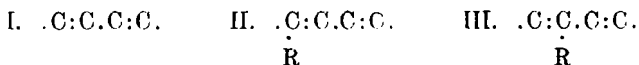


471. K. Auwers: Über die Spektrochemie der Enole und Enol-Derivate.

(Eingegangen am 28. November 1911.)

Bei unseren Untersuchungen¹⁾ über die Gültigkeit der Brühl'schen spektrochemischen Regeln konnten Eisenlohr und ich feststellen, daß der exaltierende Einfluß einer Konjugation im allgemeinen durch Substituenten, die in das konjugierte System eintreten, mehr oder weniger abgeschwächt wird. Die Wirkung dieser »störenden« Substituenten hängt dabei, abgesehen von der Natur der Konjugation, deutlich von ihrer Stellung ab, denn aus zahlreichen Beispielen ging hervor, daß derselbe Substituent an einem der mittleren Kohlenstoffatome einer Konjugation die refraktometrische Exaltation stärker herabdrückt, als wenn er sich an einem seitlichen Atom befindet. Es wird also beispielsweise von den drei Systemen:



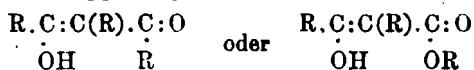
in der Regel I die größte, III die kleinste optische Exaltation hervorgerufen.

Wir haben auch bereits in unserer ersten Mitteilung bemerkt, daß neben der Stellung die Art des Substituenten eine Rolle spielt, doch wurde dieser Punkt damals noch nicht näher untersucht. Im allgemeinen gelten die von uns aufgestellten Regeln für Kohlenwasserstoff-Reste als Substituenten; nur in den Säuren und deren Estern kamen Hydroxyl und Alkoxy als »störenden« Bestandteile einer Konjugation in Betracht.

Eine genauere Erforschung des optischen Effektes sauerstoffhaltiger Substituenten in ungesättigten Verbindungen war jedoch notwendig, wenn die Spektrochemie zu einem zuverlässigen Hilfsmittel bei der Entscheidung von Tautomerie-Fragen ausgestaltet werden sollte. Denn in den meisten und interessantesten Fällen ent-

¹⁾ B. 43, 806, 827 [1910]. J. pr. [2] 82, 65 [1910]; 84, 1, 37 [1911]. — Da unsere gemeinsamen Arbeiten mitunter nur unter meinem Namen zitiert werden, erkläre ich Folgendes: Die Anregung und der Plan zu jenen Untersuchungen rühren allerdings von mir her; die Mitarbeit von Hrn. F. Eisenlohr beschränkt sich aber keineswegs auf die experimentelle Seite der Arbeit, sondern Hr. Eisenlohr hat auch an der Herausarbeitung der neuen Regeln und der Entwicklung der von uns eingeführten Begriffe und Bezeichnungen selbständigen und wesentlichen Anteil. Sein Name darf daher bei der Anführung unserer Arbeiten nicht fortgelassen werden.

hält bekanntlich die eine Form eines desmotropen Körperpaares im Molekül die Atomgruppierung:



(R = H, Alk oder Ar), also eine Konjugation mit seitenständigem Hydroxyl.

Nun liegen allerdings schon zahlreiche Beobachtungen über das optische Verhalten derartiger Körper vor, aber ein Teil scheidet für den vorliegenden Zweck aus, weil es fraglich ist, ob die untersuchten Substanzen reine Enole und nicht vielmehr Keto-Enol-Gemische waren. In anderen Fällen wieder handelt es sich um Verbindungen von so kompliziertem Bau, daß man aus den gefundenen Werten keinen sicheren Schluß auf die spektrochemische Wirkung der einzelnen Bestandteile des Moleküls ziehen kann. So bleibt nicht allzu viel brauchbares Material übrig, und da es zudem anscheinend Widersprüche aufweist, war eine Nachprüfung und vor allem weitgehende Ergänzung nötig.

Seit etwa einem Jahre bin ich mit dieser Aufgabe beschäftigt, und es hat sich bereits ein ziemlich umfangreiches Beobachtungsmaterial angesammelt. Es soll später, sobald noch weitere Versuche zur Beantwortung einiger besonderer Fragen abgeschlossen sind, an anderer Stelle veröffentlicht werden. Hier mögen nur die wichtigsten Ergebnisse kurz angedeutet werden, da sie zur Entscheidung der neuerdings wieder lebhaft erörterten Frage nach der Zusammensetzung von Keto-Enol-Gemischen einiges beitragen können.

Als Grundregel hat sich herausgestellt, daß sauerstoffhaltige Substituenten wie OH, O.Alk, O.Ac, die an ein seitliches Kohlenstoffatom einer Konjugation treten, deren exaltierende Wirkung verstärken, und zwar vielfach recht bedeutend. Befindet sich dagegen das sauerstoffhaltige Radikal an einem der mittleren Kohlenstoffatome des Systems, so ist sein Einfluß weniger hervortretend und schwankend, denn es kann die optische Exaltation des Stammkörpers ein wenig erhöhen oder unverändert lassen oder herabdrücken.

Zum Beweis führe ich als Beispiele zwei Gruppen von Beobachtungen an: eine an Äthern der Styrol-Reihe und eine an Äthern von Oxy-acrylsäureestern. Ich wähle diese Äther, weil bei ihnen die Möglichkeit einer Beimengung desmotroper Substanzen ausgeschlossen, ihre Einheitlichkeit daher gesichert ist. Die Einzelheiten der Bestimmungen finden sich im experimentellen Teil; hier sind nur die Exaltationen der spezifischen Refraktion und Dispersion zusammengestellt.

Bemerkt sei noch, daß bei den Styrol-Derivaten bereits früher von Moureu¹⁾ M_D bestimmt worden ist; diesem Forscher ist auch bereits die hohe Exaltation dieser Größe bei den β -Derivaten aufgefallen.

I.

	Exaltation für			
	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$C_6H_5.CH:CH.OCH_3$. . .	+ 1.86	+ 1.98	+ 68 %	+ 77 %
$C_6H_5.CH:CH.OC_2H_5$. . .	+ 1.66	+ 1.78	+ 66 »	+ 75 »
$C_6H_5.C(OCH_3):CH_2$. . .	+ 0.69	+ 0.75	+ 35 »	+ 41 »
$C_6H_5.C(OC_2H_5):CH_2$. . .	+ 0.74	+ 0.80	+ 34 »	+ 39 »

II.

	Exaltation für			
	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$C_2H_5O.CH:CH.CO_2C_2H_5$. . .	+ 0.93	+ 0.98	+ 41 %	+ 46 %
$C_2H_5O.CH:C(CH_3).CO_2C_2H_5$. . .	+ 0.85	+ 0.92	+ 46 »	+ 45 »
$CH_2:C(OCH_3).CO_2C_2H_5$. . .	+ 0.03	+ 0.04	+ 13 »	+ 17 »
$CH_2:C(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$. . .	+ 0.16	+ 0.17	+ 12 »	+ 13 »

Der gewaltige Einfluß der Stellung des Substituenten tritt in beiden Beispielen sehr deutlich hervor.

Im ersten Falle kann man die Wirkung des sauerstoffhaltigen Radikals auch zahlenmäßig einigermaßen feststellen. Für sauerstofffreie Styrole ohne einen Substituenten in α -Stellung, also für die Substanzen vom Typus $C_6H_5.CH:CH.R$ ($R = \text{Alk}$), hatten sich folgende Normalwerte der spezifischen Exaltationen ergeben:

$$E \Sigma_\alpha + 1.10 \quad E \Sigma_D + 1.15 \quad E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha + 45 \%$$

Man sieht, daß der Ersatz von R durch OR die Exaltation sowohl der Refraktion wie der Dispersion um 60–70 % steigert.

Für α -alkylierte Styrole $C_6H_5.C(R):CH_2$ sind die Normalwerte:

$$E \Sigma_\alpha + 0.65 \quad E \Sigma_D + 0.70 \quad E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha + 30 \%$$

Bei diesen Substanzen ruft also der gleiche Ersatz im Brechungsvermögen kaum eine Änderung hervor; nur das Zerstreungsvermögen ist merklich — etwa um ein Drittel — erhöht.

Im zweiten Falle läßt sich ein entsprechender Vergleich noch nicht anstellen, da es zweifelhaft ist, ob die für den Crotonsäure- und den Methacrylsäure-äthylester gefundenen optischen Werte zutreffend sind. Sicher ist nur, daß bei den beiden ersten Substanzen das Äthoxyl die Exaltation des Zerstreungsvermögens stark erhöht hat.

Daß die besprochene Gesetzmäßigkeit zu Konstitutionsbestimmungen benutzt werden kann, ist klar. Beispielsweise ist die β -Äthoxy-acrylsäure von ihren Entdeckern Merz und Otto²⁾ als α -

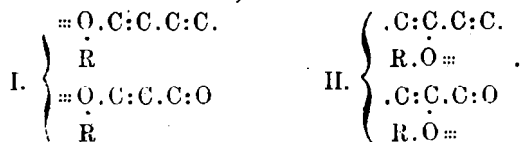
¹⁾ Bl. [3] 31, 525, 527 f. [1904]. ²⁾ B. 23, 1108 [1890].

Derivat aufgefaßt worden. Erst die Auffindung der wahren α -Säure ließ Claisen¹⁾ vermuten, daß jene Annahme irrtümlich sei, und Tschitschibabin²⁾ konnte später Claisens Ansicht als richtig erweisen. Jetzt würde die spektrochemische Prüfung eines Esters genügen, um eine derartige Frage zu entscheiden, da starke optische Exaltationen ein Kennzeichen der β -Derivate sind.

Die optische Wirkung der verschiedenen sauerstoffhaltigen Radikale ist nicht gleich. Im allgemeinen wirkt OH am kräftigsten, dann folgt O.Alk und den Schluß bildet O.Ac, wenn Ac der Rest einer aliphatischen Säure ist. Bei den freien Enolen sind daher die optischen Exaltationen gewöhnlich am stärksten. Vereinzelt sind Ausnahmen von dieser Regel beobachtet worden, doch muß noch geprüft werden, wie weit dies richtig ist. In der Regel neigen nämlich die Stammsubstanzen mit freiem Hydroxyl viel stärker zur Polymerisation als ihre Äther und Ester, und dadurch können bei der optischen Untersuchung falsche Bilder entstehen.

Das gesamte optische Verhalten der Enole und ihrer Derivate erklärt sich ungezwungen, wenn man die von Eisenlohr und mir festgestellten Regeln auf sie anwendet und ferner die hydroxylhaltigen Substituenten als ungesättigte Radikale auffaßt³⁾. Für das Hydroxyl hat bekanntlich bereits Brühl seit langer Zeit diese Auffassung vertreten und bei seinen spektrochemischen und sonstigen Untersuchungen vielfach angewandt. Ob man dabei den Sauerstoff als vierwertiges Element betrachten oder den vorhandene Überschuß an Affinität als Partial-, Residual- oder Neben-Valenzen bezeichnen will, ist an sich gleichgültig. Doch ist im vorliegenden Falle letzteres zweckmäßiger, da der optische Effekt dieser freien Valenzen schwächer ist als der einer Äthylen- oder Carbonyl-Doppelbindung.

Für die beiden Hauptgruppen der enolartigen Verbindungen ergeben sich dann die Schemata⁴⁾:



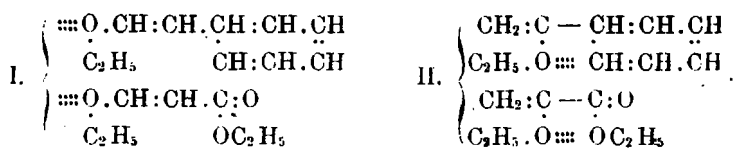
¹⁾ B. 31, 1020 [1898].

²⁾ J. pr. [2] 73, 335 [1906].

³⁾ Vergl. hierzu die soeben (Heft 16, S. 3188) erschienene Arbeit von F. Eisenlohr: »Über die Spektrochemie von Nebenvalenzen«, auf die ich später zurückkommen werde.

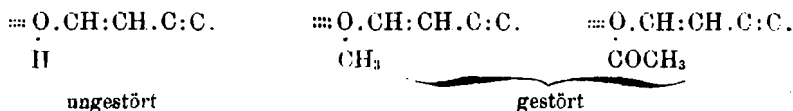
⁴⁾ Ich benutze die von Eisenlohr (a. a. O.) vorgeschlagene Bezeichnungsweise. — Die Nebenvalenzen sind in den Formeln nur dort angedeutet, wo es für die Betrachtung erforderlich ist.

Zum ersten Typus gehören die β -Alkoxy-styrole und die β -Alkoxy-acrylsäureester; zum zweiten die entsprechenden α -Derivate:



Die Moleküle der ersten Art enthalten, wenn man die Nebenvalezen des Sauerstoffs der Einfachheit halber gleich einer Doppelbindung setzt, eine fortlaufende Reihe von drei konjugierten Doppelbindungen, d. h. eine »gehäufte« Konjugation, und dadurch erklärt sich die gesteigerte optische Anomalie. In den Molekülen der zweiten Gruppe findet sich statt dessen eine »gekreuzte« Konjugation, deren optischer Effekt, wie Eisenlohr und ich¹⁾ gezeigt haben, wesentlich geringer ist und im einzelnen von der Natur der Substituenten abhängt. Der Unterschied im optischen Verhalten der beiden Gruppen entspricht also ganz den bereits bekannten Gesetzmäßigkeiten.

Ebenso ist verständlich, daß die freien Enole die stärksten Exaltationen aufweisen, denn in ihren Derivaten spielen die Alkyle oder Acyle die Rolle störender Substituenten und drücken daher die Exaltationen herab; z. B.:



Im einzelnen werden die Verhältnisse dadurch sehr kompliziert, daß z. B. in das System $\text{:O} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{O}$ an vier Stellen verschiedene Substituenten eintreten können, und das optische Verhalten der Verbindungen die Gesamtwirkung dieser nach Zahl, Art und Verteilung wechselnden Einflüsse darstellt. Die optischen Exaltationen der Enol-Verbindungen schwanken daher innerhalb weiter Grenzen, und man kann bisher nur in einfacheren Fällen die zahlenmäßige Höhe der zu erwartenden Exaltation mit einiger Sicherheit voraussagen. Wieweit man in dieser Hinsicht kommen wird, läßt sich zurzeit noch nicht übersehen; immerhin kann man schon auf Grund der bisherigen Forschungen die optischen Verhältnisse der Enole wesentlich sicherer beurteilen als früher. Dabei hat sich ergeben, daß die Schlüsse, die bisher über die Zusammensetzung von Keto-Enol-Gemischen aus spektrochemischen Untersuchungen gezogen wurden, zum großen Teil abzuändern sind. In der Regel ist der Gehalt an Enol überschätzt worden.

¹⁾ Vergl. z. B. J. pr. [2] 84, 117 ff. [1911].

Der Beweis hierfür läßt sich nur an der Hand des Zahlenmaterials erbringen, das wegen seines Umfanges an dieser Stelle nicht wiedergegeben werden kann. Eine genauere Darlegung dieser Verhältnisse muß ich daher auf später verschieben.

Für die im experimentellen Teil angeführten Bestimmungen wurde mir wertvolles Material von den HHrn. Claisen und Tschitschabin zur Verfügung gestellt, denen ich hierfür herzlichen Dank sage. Ebenso danke ich aufrichtig den HHrn. Dr. A. Boennecke und Dr. W. Murawski für ihre sorgfältige und eifrige Mitarbeit bei diesen Untersuchungen.

Experimentelles.

Alle Präparate kamen unmittelbar nach der Darstellung frisch destilliert zur Untersuchung, um Polymerisation nach Möglichkeit auszuschließen. Die Dichten sind auf den luftleeren Raum bezogen; zur Berechnung der Molrefraktionen wurden die Eisenlohrschen Äquivalente benutzt. Außer den direkt gefundenen Dichten sind die spezifischen Gewichte angegeben, die sich aus jenen für die — stets nahe liegenden — Temperaturen berechnen, bei denen die Indices bestimmt wurden. Endlich sind noch sowohl aus den neuen Beobachtungen wie aus den Angaben in der Literatur die Werte von d_4^{20} und n_D^{20} berechnet, damit man den Grad der Übereinstimmung, den die Beobachtungen an verschiedenen Präparaten der einzelnen Substanzen aufweisen, besser beurteilen kann.

β-Methoxy-styrol, $C_6H_5.CH:CH.OCH_3$. 134.1.

5.7 g Phenyl-acetylen, 8.7 g Ätzkali und 5.2 g wasserfreien Methylalkohol erhitzte man 6 Stdn. im Ölbad auf 130—140°. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen. über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum rektifiziert.

Sdp.₁₃ = 99°; (Mourou¹⁾: Sdp.₇₆₀ = 210—213°.

$d_4^{23.3} = 0.9894$; daraus $d_4^{24.3} = 0.9886$. — $d_4^{20} = 0.992$; M.: 0.997.

$n_a = 1.55467$, $n_p = 1.56197$, $n_B = 1.58139$, $n_\gamma = 1.59962$ bei 24.3°. — $n_D^{20} = 1.5639$; M.: 1.5627.

	M_a	M_D	$M_p - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_{10}O \left[\frac{1}{4} \right]$	41.02	41.34	1.02	1.62
Gef.	43.52	43.99	1.71	2.86
EM	+ 2.50	+ 2.65	+ 0.69	+ 1.24

¹⁾ Bl. [3] 81, 527 [1904].

β-Äthoxy-styrol, C₆H₅.CH:CH.OC₂H₅. 148.1.

Wurde nach der Vorschrift von Nef¹⁾ dargestellt.

Sdp.₁₄ = 105°. Andere Forscher fanden: Sdp. = 217°²⁾; Sdp.₂₄ = 115°³⁾; Sdp. = 223–226°⁴⁾.

$d_4^{21.1} = 0.9714$; daraus $d_4^{21.2} = 0.9716$. — $d_4^{20} = 0.973$ (A.); 0.965 (F.); 0.969 (M.).

$n_D = 1.54346$, $n_D = 1.55023$, $n_D = 1.56838$, $n_D = 1.58530$ bei 21.2°. — $n_D^{20} = 1.5508$; M.: 1.5496.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ⁵⁾ 4 . . .	45.62	45.95	1.09	1.73
Gef.	48.08	48.57	1.81	3.03
EM	+ 2.46	+ 2.63	+ 0.72	+ 1.30

Als das Präparat 5 Tage gestanden hatte, wurde es wieder untersucht. Die Dichte war gestiegen — $d_4^{20} = 0.978$ —, und die Exaltationen der Molrefraktion waren daher kleiner geworden, z. B. EM_D = + 2.18. Eine Destillation unter gewöhnlichem Druck veränderte die Eigenschaften dieses gealterten Präparats fast gar nicht; erst als es im Vakuum rektifiziert wurde, erhielt man ein Produkt, das der ursprünglichen Substanz einigermaßen glich, ohne jedoch ganz mit ihr übereinzustimmen: $d_4^{20} = 0.976$; EM_D = + 2.38.

α-Methoxy-styrol, C₆H₅.C(OCH₃):CH₂. 134.1.

Die Darstellung geschah nach den Angaben von Moureu⁵⁾, indem man *β*-Methoxy-zimtsäure vom Schmp. 160° im Ölbad auf 200° erhitze, bis die Abspaltung von Kohlendioxyd vollendet war, und darauf das Styrol im Vakuum überdestillierte.

Sdp.₁₈ = 90.5°; M.: Sdp. = 197°; Tiffeneau⁶⁾; Sdp. 196 = 197°.

$d_4^{25.1} = 0.9935$; daraus $d_4^{25.0} = 0.9936$. — $d_4^{20} = 0.998$ (A.); 1.002 (M.); 1.002 (T.).

$n_D = 1.53402$, $n_D = 1.53997$, $n_D = 1.55521$, $n_D = 1.56918$ bei 25.0°. — $n_D^{20} = 1.5422$; M.: 1.5447.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C ₉ H ₁₀ O 4 . . .	41.02	41.34	1.02	1.62
Gef.	41.95	42.34	1.38	2.28
EM	+ 0.93	+ 1.00	+ 0.36	+ 0.66

¹⁾ A. 308, 270 [1899]. ²⁾ Erlenmeyer, B. 14, 1868 [1881].

³⁾ Nef, a. a. O. ⁴⁾ Moureu, a. a. O.

⁵⁾ Bl. [3] 31, 515, 521, 525 [1904]. ⁶⁾ C. r. 145, 813 [1907].

α-Äthoxy-styrol, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5):CH_2$. 148.1.Analog wie die Methylverbindung dargestellt¹⁾.Sdp.₁₃ = 99.6°; Sdp. = 209–210° (Claisen²⁾, Moureu, Tiffeneau³⁾, $d_4^{23.0} = 0.9675$; daraus $d_4^{23.2} = 0.9673$. — $d_4^{20} = 0.970$ (A.); 0.968 (Cl.); 0.979 (M.); 0.975 (T.). $n_x = 1.52233$, $n_D = 1.52775$, $n_\beta = 1.54198$, $n_\gamma = 1.55480$ bei 23.2°. — $n_D^{20} = 1.5292$; M.: 1.5293.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_{10}H_{12}O^{0.4}$	45.62	45.95	1.09	1.73
Gef.	46.72	47.13	1.46	2.41
EM	+ 1.10	+ 1.18	+ 0.37	+ 0.68

β-Äthoxy-acrylsäure-äthylester, $C_2H_5O \cdot CH:CH \cdot CO_2C_2H_5$. 144.1.

Aus 3 g reiner Säure, die von Hrn. Tschitschibabin übersandt worden waren, wurde das Silbersalz und weiter mit Jodäthyl der Ester hergestellt. Da alle Materialien vollkommen rein und trocken waren, ging das Reaktionsprodukt vom ersten bis zum letzten Tropfen konstant über und war völlig säurefrei. Vor der zweiten Versuchsreihe wurde das Präparat nochmals destilliert.

I. Sdp.₁₁ = 83.5–84° (Tsch.⁴⁾; Sdp. = 195–196°. $d_4^{17.6} = 0.9957$; daraus $d_4^{18.1} = 0.9953$. — $d_4^{20} = 0.994$; Tsch.: 0.998. $n_x = 1.44442$, $n_D = 1.44802$, $n_\beta = 1.45706$, $n_\gamma = 1.46504$ bei 18.1°. — $n_D^{20} = 1.4472$.II. Sdp.₁₀ = 78.5–79°. $d_4^{17.8} = 0.9956$; daraus $d_4^{16.7} = 0.9965$. — $d_4^{20} = 0.994$. $n_x = 1.44497$, $n_D = 1.44852$, $n_\beta = 1.45765$, $n_\gamma = 1.46574$ bei 16.7°. — $n_D^{20} = 1.4470$.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_7H_{12}O_2O^{0.77}$	37.15	37.35	0.67	1.06
Gef. { I.	38.49	38.76	0.94	1.54
II.	38.48	38.75	0.95	1.55
EM (Mittel)	+ 1.34	+ 1.41	+ 0.28	+ 0.49

1) Moureu, a. a. O., S. 516, 521, 525.

2) B. 29, 1006 [1896].

3) A. a. O.

4) J. pr. [2] 73, 336 [1906].

β-Äthoxy-α-methyl-acrylsäure-äthylester.
 $C_2H_5O.CH:C(CH_3).CO_2C_2H_5$. 158.1.

Die Säure wurde nach der Vorschrift von Tschitschibabin¹⁾ aus α -Brompropionsäureester, Orthoameisensäureester und Zink dargestellt, schmolz, wie angegeben, bei 109° und wurde gleichfalls über das Silbersalz in den Ester verwandelt.

Sdp. = 195–196°; Tsch.: 200–201°.

$d_4^{19.4} = 0.9806$; daraus $d_4^{21.6} = 0.9788$. — $d_4^{20} = 0.980$; Tsch.: 0.975.

$n_D = 1.44649$, $n_D = 1.45009$, $n_D = 1.45931$, $n_D = 1.46760$ bei 21.5°. — $n_D^{20} = 1.4508$.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_8H_{14}O_3$	41.75	41.97	0.74	1.17
Gef.	43.10	43.42	1.08	1.70
EM	+ 1.35	+ 1.45	+ 0.34	+ 0.53

α,α-Dimethoxy-propionsäure-methylester. $CH_3.C(OCH_3)_2.CO_2CH_3$. 148.1.

Ein von Hrn. Claisen zur Verfügung gestelltes Präparat wurde einmal direkt (I) und einmal nach Destillation im Vakuum (II) untersucht. Beide Proben stimmten in ihren Eigenschaften überein.

I. $d_4^{19.2} = 1.0675$; daraus $d_4^{19.35} = 1.0674$. — $d_4^{20} = 1.067$.

$n_D = 1.40915$, $n_D = 1.41127$, $n_D = 1.41611$, $n_D = 1.42017$ bei 19.35°. — $n_D^{20} = 1.4110$.

II. Sdp.₁₆ = 66.0–66.5°. — $d_4^{17.6} = 1.0678$. — $d_4^{20} = 1.066$.

$n_D = 1.41035$, $n_D = 1.41221$, $n_D = 1.41721$, $n_D = 1.42130$ bei 17.6°. — $n_D^{20} = 1.4111$.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_6H_{12}O_3$	34.70	34.85	0.52	0.82
Gef. { I	34.31	34.47	0.52	0.82
II	34.39	34.53	0.50	0.80
EM (Mittel)	- 0.35	- 0.35	- 0.01	- 0.01
ES (»)	- 0.24	- 0.24	- 1%	- 1%

Daß die kleine Depression der optischen Werte von einer geringen Verunreinigung der Präparate herrühre, ist nach ihren Eigenschaften und der guten Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen wenig wahrscheinlich. Vermutlich wird die Erscheinung durch die *gem.*-Dimethoxygruppe bedingt sein, denn daß *gem.*-Dimethylgruppen die Refraktion und Dispersion herabsetzen, ist mehrfach beobachtet worden.

¹⁾ A. a. O. S. 333.

α-Methoxy-acrylsäure-methylester. $\text{CH}_2\text{:C}(\text{OCH}_3)\text{.CO}_2\text{CH}_3$. 116.1.

Die Präparate wurden aus der Dimethoxy-Verbindung nach einer von Hrn. Claisen angegebenen Vorschrift gewonnen. Sie siedeten nicht völlig konstant, und da bei der Analyse der einen Probe etwas Kohlenstoff zu wenig gefunden wurde, sind die Produkte vielleicht nicht absolut rein gewesen. Jedoch kann es sich höchstens um geringfügige Beimengungen handeln.

Untersucht wurden zwei verschiedene, aber auf die gleiche Weise dargestellte Präparate.

I. Sdp.₁₃ = 53–54°. — $d_4^{19.1} = 1.0701$; daraus $d_4^{18.95} = 1.0702$. — $d_4^{20} = 1.069$.

$n_\alpha = 1.42911$, $n_D = 1.43207$, $n_\beta = 1.43960$, $n_\gamma = 1.44614$ bei 18.95°. — $n_D^{20} = 1.4316$.

0.2333 g Sbst.: 0.4361 g CO_2 , 0.1488 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 51.7, H 7.0.

Gef. » 51.0, » 7.1.

II. Sdp.₁₅ = 55–56°. — $d_4^{20.7} = 1.0674$; daraus $d_4^{20.35} = 1.0677$. — $d_4^{20} = 1.068$.

$n_\alpha = 1.42886$, $n_D = 1.43177$, $n_\beta = 1.43935$, $n_\gamma = 1.44585$ bei 20.35°. — $n_D^{20} = 1.4316$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	27.96	28.12	0.53	0.83
Gef. { I.	27.97	28.14	0.60	0.97
II.	28.03	28.19	0.59	0.96
EM (Mittel)	+ 0.04	+ 0.05	+ 0.07	+ 0.14

α,α-Dimethoxy-propionsäure-äthylester. $\text{CH}_3\text{.C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. 190.1.

Für diese Substanz gilt alles, was für das entsprechende Methyl-Derivat gesagt wurde: Produkt I war eine Probe des Originalpräparates, II war im Vakuum destilliert.

I. $d_4^{17.6} = 0.9795$; daraus $d_4^{18.2} = 0.9790$. — $d_4^{20} = 0.978$.

$n_\alpha = 1.41255$, $n_D = 1.41449$, $n_\beta = 1.41949$, $n_\gamma = 1.42358$ bei 18.2°. — $n_D^{20} = 1.4104$.

II. Sdp.₁₄ = 81.5–82.5°. — $d_4^{18.2} = 0.9783$; daraus $d_4^{17.1} = 0.9792$. — $d_4^{20} = 0.977$.

$n_\alpha = 1.41314$, $n_D = 1.41508$, $n_\beta = 1.42001$, $n_\gamma = 1.42419$ bei 17.1°. — $n_D^{20} = 1.4101$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{18}O_3^{\prime}O''$	48.49	48.70	0.78	1.16
Gef. { I.	48.37	48.57	0.72	1.14
{ II.	48.42	48.62	0.71	1.14
EM (Mittel)	- 0.09	- 0.10	- 0.01	- 0.02
EΣ (»)	- 0.05	- 0.05	- 1%	- 2%

α-Äthoxy-acrylsäure-äthylester. $CH_2:C(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$. 144.1.

Die Darstellung dieser Substanz — gleichfalls nach einem Clai-senschen Rezept — bot keine Schwierigkeiten. Die einzelnen Präparate wurden teils unter gewöhnlichem Druck, teils im Vakuum destilliert und boten keinen Anlaß, an ihrer Reinheit zu zweifeln.

I. Sdp.₇₆₀ = 178—180°. — $d_4^{18.2} = 0.9937$; daraus $d_4^{17.8} = 0.9940$. — $d_4^{20} = 0.992$.

$n_z = 1.42941$, $n_D = 1.43216$, $n_\beta = 1.43925$, $n_\gamma = 1.44526$ bei 17.8°. — $n_D^{20} = 1.4312$.

0.1518 g Stbst.: 0.3229 g CO_2 , 0.1165 g H_2O .

$C_7H_{12}O_3$. Ber. C 58.3, H 8.4.
Gef. » 58.0, » 8.6.

II. Sdp.₁₅ = 72.5—74.5°. — $d_4^{17.2} = 0.9956$. — $d_4^{20} = 0.993$.

$n_z = 1.42941$, $n_D = 1.43241$, $n_\beta = 1.43925$, $n_\gamma = 1.44536$ bei 17.2°. — $n_D^{20} = 1.4312$.

	M_z	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O_3^{\prime}O''$	37.15	37.35	0.67	1.06
Gef. { I.	37.40	37.61	0.75	1.20
{ II.	37.35	37.57	0.74	1.20
EM (Mittel)	+ 0.23	+ 0.24	+ 0.08	+ 0.14

Greifswald, Chemisches Institut.