

Rückgang des Drehungsvermögens durch die Häufung von Phenylresten usw. und überhaupt keine einfachen Verhältnisse erwarten können, falls wir durch optische Superposition mehrerer Partialdrehungen entstehende Rotationen, event. noch im Gebiete anomaler Rotationsdispersion, für einen einzigen Lichtstrahl untereinander vergleichen. Man sieht auch in der Tat, daß beim Borneolester der Triphenyl-essigsäure kein derartiger Rückgang der Rotation vorhanden ist, denn die Molekularrotation $[M]_D$ beträgt hierbei 81.2—101.6 (je nach dem in Frage kommenden Lösungsmittel), wogegen sie für die aliphatischen Borneolester im Mittel 88 ausmacht.

Derartige Beispiele findet man auch in dem von Rupe zusammengestellten Zahlenmaterial. So z. B. beträgt die Molekularrotation $[M]_D$ des α -Phenylzimtsäure-menthylesters 193.4 und diejenige des Diphenyl-essigesters 233.4 gegenüber der entsprechenden Konstante der aliphatischen Ester —158.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, eine Reihe anderweitiger Derivate optisch-aktiver Alkohole, die gleichzeitig ungesättigte und insbesondere aromatische Reste im Molekül enthalten, auf ihre Rotationsdispersion und Lichtabsorption zu untersuchen.

Ende Juli 1912.

359. K. v. Auwers:

Zur Spektrochemie ungesättigter organischer Verbindungen:

Über die spektrochemische

Wirkung von Alkylen in konjugierten Systemen.

(Eingegangen am 13. August 1912.)

Durch zahlreiche Beobachtungen ist festgestellt worden, daß die exaltierende Wirkung, die konjugierte Systeme in spektrochemischer Beziehung auszuüben pflegen, durch den Eintritt von Alkylen herabgedrückt wird. Diese Regel gilt in weitem Umfange; jedoch ist noch nicht näher geprüft worden, ob hierbei den einzelnen Alkylen eine im wesentlichen gleich starke Wirkung zukommt, oder ob ihr Einfluß von ihrer Schwere und ihrem Bau abhängt. Allerdings konnte man schon auf Grund des von Eisenlohr und mir¹⁾ gesammelten Materials vermuten, daß größere Unterschiede zwischen den verschiedenen Alkylen nicht bestehen. Trotzdem war eine zuverlässigere Beantwortung jener Frage erwünscht, denn je genauer sich die refraktometrischen Konstanten beliebiger Verbindungen vorausberechnen lassen,

¹⁾ J. pr. [2] 82, 65 [1910]; 84, 1, 37 [1911].

um so sicherer werden die Schlüsse sein, die man aus den optischen Werten auf die chemische Konstitution der Substanzen ziehen kann. Ich habe mich daher seit einiger Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt und teile im Folgenden die Ergebnisse der ersten Versuchsreihen mit.

Zunächst wurden das Acetophenon und seine Homologen untersucht, also Verbindungen von der Form , in denen der »störende« Substituent R in verschiedener Weise verändert werden konnte.

Das spektrochemische Verhalten dieser Körper ergibt sich aus der nachstehenden kleinen Tabelle, in der die spezifischen Exaltationen dieser Ketone zusammengestellt sind. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Werte für Benzaldehyd beigefügt worden.

Tabelle I.

	Exaltation für			
	Σ_{α}	Σ_D	$\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
1. $C_6H_5 \cdot CH:O$	+ 0.99	+ 1.02	+ 45 %	+ 49 %
2. $C_6H_5 \cdot C(CH_3):O$	+ 0.60	+ 0.65	+ 32 »	+ 35 »
3. $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):O$	+ 0.43	+ 0.48	+ 29 »	+ 31 »
4. $C_6H_5 \cdot C[CH(CH_3)_2]:O$	+ 0.51	+ 0.53	+ 28 »	+ 31 »
5. $C_6H_5 \cdot C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]:O$	+ 0.48	+ 0.52	+ 28 »	+ 29 »
6. $C_6H_5 \cdot C[C(CH_3)_3]:O$	+ 0.32	+ 0.34	+ 22 »	+ 24 »
7. $C_6H_5 \cdot C(C_{11}H_{23}):O$	+ 0.53	+ 0.55	+ 19 »	—

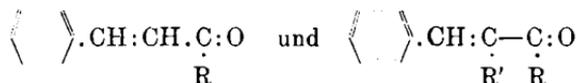
Vergleicht man die einzelnen Zahlen mit einander, so stößt man zunächst auf die bekannte Tatsache, daß der Eintritt eines Methyls die exaltierende Wirkung des Systems $C:C:C:O$ beträchtlich herabsetzt. Eine weitere Schwächung ist bemerkbar, wenn an Stelle von Methyl der störende Substituent Äthyl ist, doch gilt dies im wesentlichen nur für das Brechungsvermögen, denn die kleinen Unterschiede in den Dispersionswerten sind praktisch belanglos.

Wird die Kette des störenden Alkyls noch weiter verlängert, so ist dies auf die Refraktion ohne Einfluß, denn die spezifischen Exaltationen des Brechungsvermögens sind beim Äthyl-, Isopropyl-, Isovaleryl- und Undecyl-phenyl-keton innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen gleich. Bei den ersten drei Verbindungen bleibt auch die spezifische Exaltation der Dispersion konstant; ob der wesentlich kleinere Wert, der beim Undecyl-phenyl-keton gefunden wurde, auf einem Zufall beruht oder auf eine Gesetzmäßigkeit hindeutet, bleibt vorläufig unentschieden.

Eine einfache Verzweigung in der Kette des störenden Substituenten ruft anscheinend auch keine merkliche Änderung in dem

optischen Verhalten dieser Substanzen hervor. Dagegen könnte man geneigt sein, die kleineren Exaltationen des *tert.*-Butyl-phenylketons auf die Wirkung des mehrfach verzweigten störenden Radikals zurückzuführen. (Vergl. jedoch unten.)

Da die optischen Exaltationen aller dieser Ketone nur mäßig hoch sind, namentlich in Bezug auf das Brechungsvermögen, und daher auch die etwa zu erwartenden Unterschiede bei den einzelnen Gliedern nur gering sein konnten, schien es zweckmäßig, eine zweite Körpergruppe zu untersuchen, bei der die optischen Anomalien stärker ausgeprägt sind. Es wurden hierzu die Benzalderivate der aliphatischen Ketone gewählt, die nach den allgemeinen Formeln



zusammengesetzt sind.

Tabelle II.

	Σ_{α}	Exaltation für Σ_{D}	$\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{O}$. . .	+ 3.19	+ 3.44	+ 141 %	+ 160 %
1. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) : \text{O}$. . .	+ 2.62	+ 2.81	+ 118 %	—
2. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{O}$. . .	+ 2.40	+ 2.58	+ 113 »	—
3. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) : \text{O}$	+ 2.03	+ 2.19	+ 106 »	+ 123 %
4. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] : \text{O}$	+ 2.20	+ 2.37	+ 111 »	+ 130 »
5. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) : \text{O}$	+ 2.19	+ 2.36	+ 106 »	—
6. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_3] : \text{O}$	+ 2.24	+ 2.42	+ 111 »	—
7. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3) : \text{O}$	+ 1.89	+ 2.03	+ 91 %	—
8. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{CH}_3) : \text{O}$	+ 1.68	+ 1.80	+ 81 »	—
9. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{O}$	+ 1.51	+ 1.63	+ 80 »	—
10. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3) : \text{O}$	+ 1.67	+ 1.80	+ 80 »	+ 93 %
11. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{O}$	+ 1.48	+ 1.59	+ 74 »	+ 81 »
Mittel von 1—6	+ 2.28	+ 2.46	+ 111 %	+ 127 %
Mittel von 7—11	+ 1.65	+ 1.77	+ 81 »	+ 89 »

Auch hier kommt, allgemein betrachtet, der Einfluß der Störungen gut zur Geltung, wie ein Vergleich der mittleren Exaltationen beider Gruppen unter sich und mit denen des Zimtaldehyds zeigt. Ferner bestätigen die Zahlen der Tabelle das, was oben über die Wirkung des Methyls im Verhältnis zu der seiner Homologen gesagt wurde. Wieder findet man nämlich, daß ein Methyl als störender Substituent die optischen Exaltationen der Stammsubstanz etwas weniger stark herabsetzt als die höheren Alkyle. Denn die Anfangsglieder beider Gruppen, die nur Methyl enthalten, sind die einzigen, bei denen die

Exaltationen merklich höher als die Durchschnittszahlen sind, und umgekehrt bleiben die Exaltationen der Verbindung Nr. 11, der einzigen methylofreien Substanz aus der zweiten Gruppe, allein um einen nennenswerten Betrag hinter dem Durchschnitt zurück.

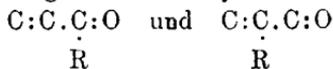
Dagegen ist von einem Einfluß, den etwa die Verzweigung des störenden Alkyls ausüben könnte, bei diesen Verbindungen nichts zu merken, denn das [Benzal-methyl]-*tert.*-butyl-keton schließt sich in seinem optischen Verhalten völlig seinen Isomeren und Homologen an.

Durch die, wenn auch nur geringe Verschiedenheit in der störenden Wirkung des Methyls und der höheren Alkyle kann in besonderen Fällen der Unterschied zwischen den einfach und den zweifach alkylierten Benzalketonen nahezu verwischt erscheinen, wenn man lediglich das Brechungsvermögen der Substanzen vergleicht; die Differenzen in den Dispersionswerten sind dagegen in allen Fällen so groß, daß die Zugehörigkeit der einzelnen Körper zu der einen oder der anderen Gruppe aus ihrem Zerstreungsvermögen stets mit Sicherheit bestimmt werden kann.

Aus den beiden hier mitgeteilten Versuchsreihen läßt sich der Schluß ziehen, daß wesentliche Unterschiede in der störenden Wirkung der einzelnen Alkyle im allgemeinen nicht bestehen. Dieses Ergebnis ist vom praktischen Standpunkt aus als günstig zu bezeichnen, da man auf Grund dieser Erkenntnis in der Lage ist, die spezifischen Exaltationen homologer Verbindungen im allgemeinen mit genügender Annäherung zahlenmäßig im voraus zu berechnen, wobei man nur zu berücksichtigen hat, daß der störende Einfluß eines Methyls etwas geringer ist als der der höheren Alkyle.

Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß in einzelnen Fällen Abweichungen von der eben gegebenen Regel vorkommen können, die durch den besonderen Bau des Moleküls, z. B. durch Anhäufung von Alkylen an bestimmten Stellen, bedingt sind. Andeutungen für solche Unregelmäßigkeiten finden sich ja auch in den oben verzeichneten Zahlenwerten. Aber nach den bisherigen Erfahrungen ist nicht zu erwarten, daß derartige Abweichungen einen stärkeren Grad erreichen werden, denn auch zahlreiche frühere Beobachtungen sprechen dafür, daß, unbeschadet kleiner Verschiedenheiten im einzelnen, die homologen Alkyle im großen und ganzen als spektrochemisch gleichwertig angesehen werden dürfen.

Eine weitere Frage ist die, ob in gemischten Konjugationen der Ort des störenden Alkyls von Bedeutung für seine Wirkung ist, ob also z. B. Verbindungen mit den Systemen



ungefähr gleiche oder verschiedene Exaltationen besitzen. Systematisch an einem größeren Material ist diese Frage noch nicht geprüft worden, doch machen es gelegentliche Beobachtungen wahrscheinlich, daß auch dieser Unterschied in der Konstitution ohne wesentlichen Einfluß auf das spektrochemische Verhalten der Verbindungen ist. So besitzen z. B. α -Methyl- β -äthyl-acrolein und Äthyliden-aceton annähernd gleiche spezifische Exaltationen¹⁾:

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{O}$	+ 1.03	+ 1.09	+ 39 %	+ 36 %
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{O}$	+ 1.08	+ 1.13	+ 34 »	+ 38 »
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{O}$	+ 2.60	+ 2.81	+ 118 %	
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{O}$	+ 2.62	+ 2.81	+ 118 »	

Um weiteres Vergleichsmaterial zu gewinnen, untersuchte man neben dem Benzal-aceton auch den isomeren α -Methyl-zimtaldehyd und kam dabei zu dem gleichen Ergebnis; ja, die Übereinstimmung im spektrochemischen Verhalten dieser beiden Körper ist geradezu überraschend (s. o.).

Übrigens stimmen diese Beobachtungen gut zu der bereits früher festgestellten Tatsache, daß die Systeme $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}$ und $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$, sowie $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}$ und $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ in refraktometrischer Hinsicht paarweise unter sich ungefähr gleichwertig sind; es wird daher im allgemeinen gleichgültig sein, an welcher Stelle des Systems ein störender Substituent eintritt, so lange dieser nicht selber eine neue Konjugation hervorruft.

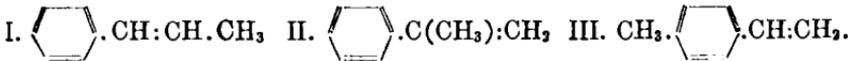
Was im Vorstehenden und in früheren Untersuchungen über die spektrochemische Wirkung der Alkyle als störender Substituenten dargelegt worden ist, gilt zwar, wie bereits eingangs bemerkt, in weitem Umfange, aber doch nur bei Verbindungen, die »aktive« Konjugationen besitzen. Diese Voraussetzung erscheint zwar so selbstverständlich, daß sie wohl stets stillschweigend gemacht wird; aber es ist doch vielleicht nicht überflüssig, dies einmal ausdrücklich zu betonen, da bei den Substanzen mit »neutralen« Konjugationen die Verhältnisse ganz anders liegen. Denn hier bewirkt vielfach der Zutritt von Alkylen eine Steigerung der optischen Exaltationen, worin bei oberflächlicher Betrachtung ein Widerspruch zu den früher aufgestellten Regeln erblickt werden könnte.

In Wirklichkeit besteht ein solcher nicht, denn »neutrale« und »aktive« Konjugationen sind in spektrochemischer Beziehung etwas ganz Verschiedenes, und daher muß auch der Eintritt eines Alkyls bei ihnen ganz verschieden wirken. Auf die theoretische Seite dieser

¹⁾ Vergl. J. pr. [2] 84, 34 [1911].

Dinge gehe ich zunächst nicht näher ein, da hierzu eine Erörterung der allgemeinen spektrochemischen Verhältnisse der aromatischen Substanzen, namentlich der Benzolderivate, erforderlich wäre, und ich den Mitteilungen des Hrn. F. Eisenlohr hierüber nicht vorgreifen möchte. Ich beschränke mich daher vorläufig darauf, an einer bestimmten Gruppe von Benzolderivaten den Tatbestand kurz darzulegen, da die Kenntnis dieser Verhältnisse unter Umständen bei spektrochemischen Untersuchungen und Schlußfolgerungen von Bedeutung sein kann (vergl. die folgende Mitteilung).

Führt man in das Molekül des Styrols ein Methyl ein, so kann, je nach dem Ort der Substitution dreierlei geschehen: in β -Stellung (I) ändert das Methyl nichts an dem optischen Charakter der Stammsubstanz; in α -Stellung (II) drückt es in bekannter Weise die spektrochemischen Exaltationen herab; in *para*-Stellung (III) verstärkt es sie dagegen.



Diese Wirkung des *para*-ständigen Methyls ist nun keineswegs auf das Styrol und ähnliche Kohlenwasserstoffe beschränkt, sondern sie findet sich in gleicher Weise bei anderen Körpergruppen wieder. Einige Beispiele sind unten zusammengestellt, weitere finden sich in der folgenden Arbeit.

Tabelle III.

	Exaltation für			
	Σ_{α}	Σ_D	$\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
C ₆ H ₅ .CH:CH ₂	+ 1.10	+ 1.13	+ 45 %	+ 45 %
CH ₃ .C ₆ H ₄ .CH:CH ₂	+ 1.40	+ 1.48	+ 50 »	+ 56 »
C ₆ H ₅ .C(CH ₃):CH ₂	+ 0.62	+ 0.68	+ 31 %	+ 32 %
CH ₃ .C ₆ H ₄ .C(CH ₃):CH ₂	+ 0.88	+ 0.94	+ 37 »	+ 42 »
C ₆ H ₅ .CH:O	+ 0.99	+ 1.02	+ 45 %	+ 49 %
CH ₃ .C ₆ H ₄ .CH:O	+ 1.35	+ 1.44	+ 56 »	+ 63 »
C ₆ H ₅ .C(CH ₃):O	+ 0.60	+ 0.65	+ 32 %	+ 35 %
CH ₃ .C ₆ H ₄ .C(CH ₃):O	+ 0.95	+ 1.01	+ 42 »	+ 47 »
^{3.4} (CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ . ¹ C(CH ₃):O	+ 0.86	+ 0.93	+ 46 »	+ 50 »
^{2.4.5} (CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ . ¹ C(CH ₃):O	+ 0.78	+ 0.83	+ 43 »	+ 48 »
C ₆ H ₅ .C(OC ₂ H ₅):O	+ 0.43	+ 0.49	+ 26 %	+ 26 %
CH ₃ .C ₆ H ₄ .C(OC ₂ H ₅):O	+ 0.73	+ 0.77	+ 33 »	+ 35 »
C ₆ H ₅ .CH:CH.C(OC ₂ H ₅):O	+ 1.95	+ 2.10	+ 92 %	+ 105 %
CH ₃ .C ₆ H ₄ .CH:CH.C(OC ₂ H ₅):O	+ 2.20	+ 2.37	+ 112 »	+ 128 »

Wie man sieht, spielt der chemische Charakter der Verbindungen hier keine Rolle, denn bei Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen

und Estern zeigen regelmäßig die methylierten Derivate höhere spektrochemische Exaltationen als die Stammsubstanzen. Bemerkenswert ist, daß die absolute Zunahme der spezifischen Exaltation des Brechungsvermögens in den untersuchten Beispielen fast konstant, nämlich für $E\Sigma_\alpha$ und für $E\Sigma_D$ ungefähr + 0.3 ist, obwohl die einzelnen Stammsubstanzen sehr ungleich starke Refraktionserhöhungen besitzen. Bei den Dispersionswerten ist die Zunahme etwas weniger gleichförmig, doch weichen die einzelnen Zahlen, wenn man von dem letzten, sehr stark exaltierten Körperpaar absieht, nicht weit von den Mittelwerten + 8 % für $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ und + 11 % für $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ ab. Man sieht auch aus diesen Beispielen wieder, daß zwischen der chemischen Konstitution ungesättigter Verbindungen und ihrem spektrochemischen Verhalten nicht nur Zusammenhänge qualitativer Natur, sondern auch exakte zahlenmäßige Beziehungen aller Art bestehen.

Ob die Verhältnisse bei *ortho*- und *meta*-methylierten Verbindungen ebenso sind, wurde mit Rücksicht auf die Eisenlohrschen Untersuchungen noch nicht geprüft. Nur zwei mehrfach methylierte Acetophenone, die von früheren Arbeiten vorrätig waren, wurden mit-untersucht. Die gefundenen Werte weichen verhältnismäßig nur wenig von denen des einfach methylierten Homologen ab; ein Schluß läßt sich aus diesen vereinzelt Beobachtungen noch nicht ziehen.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. W. Murawski, sage ich für die Ausdauer und Sorgfalt, mit der er mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, aufrichtigen Dank.

Experimentelles.

Die Homologen des Acetophenons wurden meist aus Benzol und den entsprechenden Säurechloriden in bekannter Weise dargestellt; nur das *tert.*-Butyl-phenyl-keton wurde nach der Vorschrift von Haller und Bauer¹⁾ durch Methylierung des Isopropylphenylketons mit Natriumamid gewonnen. Obwohl die Präparate der einzelnen Ketone konstant zu sieden pflegten und in ihren Eigenschaften mit den Angaben in in der Literatur übereinstimmten, reinigte man sie in der Regel noch besonders mit Hilfe ihrer Semicarbazone oder Oxime.

Äthyl-phenyl-keton, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$. 134.1.

Aus dem Semicarbazon vom Schmp. 176° — Stobbe und Niedenzu²⁾: 173—175° — abgeschieden.

¹⁾ C. r. 148, 70 ff. [1909].

²⁾ A. 321, 103 [1902].

Sdp.₄₁ = 124°; Wagner¹⁾: Sdp. 215.5°; Morley und Green²⁾: 218°.
 $d_4^{16.3} = 1.0131$; daraus $d_4^{15.9} = 1.0134$. — $d_4^{20} = 1.010$; Perkin sen.³⁾:
 1.009⁴⁾).

$n_\alpha = 1.52375$, $n_D = 1.52900$, $n_\beta = 1.54223$, $n_\gamma = 1.55403$ bei 15.9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O \mid_3$	39.89	40.17	0.92	1.48
Gef.	40.47	40.81	1.19	1.94
EM	+ 0.58	+ 0.64	+ 0.27	+ 0.46

Isopropyl-phenyl-keton, $C_6H_5.CO.CH(CH_3)_2$. 148.1.

Sdp.₃₂ = 125.5°; Schmidt⁵⁾: Sdp. = 217°; Nef⁶⁾: 215—217°.

$d_4^{16.9} = 0.9863$; daraus $d_4^{16.6} = 0.9865$. — $d_4^{20} = 0.984$.

$n_\alpha = 1.51445$, $n_D = 1.51919$, $n_\beta = 1.53172$, $n_\gamma = 1.54286$ bei 16.6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O \mid_3$	44.48	44.79	0.99	1.59
Gef.	45.23	45.58	1.27	2.08
EM	+ 0.75	+ 0.79	+ 0.28	+ 0.49

Die gefundenen Werte sind nahezu identisch mit den früheren Beobachtungen von Auwers und Eisenlohr⁷⁾.

Isobutyl-phenyl-keton, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. 162.1.

Aus dem Semicarbazon⁸⁾ abgeschieden.

Sdp.₃₈ = 137—138°; Popoff⁹⁾: Sdp. = 225—226°; Perkin und Calman¹⁰⁾: Sdp.₇₃₀ = 227—228°.

$d_4^{16.4} = 0.9701$; daraus $d_4^{15.3} = 0.9710$. — $d_4^{20} = 0.967$.

$n_\alpha = 1.50917$, $n_D = 1.51385$, $n_\beta = 1.52574$, $n_\gamma = 1.53611$ bei 15.3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O \mid_3$	49.08	49.41	1.06	1.70
Gef.	49.86	50.25	1.36	2.20
EM	+ 0.78	+ 0.84	+ 0.30	+ 0.50

¹⁾ *Z.* **16**, 325 [1884]. ²⁾ *B.* **17**, 3018 [1884].

³⁾ *Soc.* **69**, 1243 [1896].

⁴⁾ Berechnet aus $d_{15}^{15} = 1.0150$ und $d_{25}^{25} = 1.0087$.

⁵⁾ *B.* **22**, 3250 [1889]. ⁶⁾ *A.* **310**, 319 [1899].

⁷⁾ *J. pr.* [2] **82**, 132 f. [1910].

⁸⁾ Das anscheinend noch nicht beschriebene Semicarbazon des Ketons schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol konstant bei 208—209°.

0.1204 g Sbst.: 20.0 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{12}H_{17}ON_3$. Ber. N 19.2. Gef. N 19.3.

⁹⁾ *A.* **162**, 154 [1872]. ¹⁰⁾ *Soc.* **49**, 165 [1886].

tert.-Butyl-phenyl-keton, $C_6H_5.CO.C(CH_3)_3$. 162.1.

I. Ursprüngliches Präparat: $Sdp_{.16} = 110-111^\circ$. — $d_4^{17.1} = 0.9728$;
daraus $d_4^{20} = 0.971$.

II. Über das Oxim gereinigt: $Sdp_{.18} = 110-111^\circ$. — $d_4^{18.9} = 0.9681$;
daraus $d_4^{19.2} = 0.9678$. — $d_4^{20} = 0.967$.

Haller und Bauer¹⁾: $Sdp_{.13} = 103-104^\circ$. — Nef²⁾: $Sdp_{.12} = 102^\circ$, $Sdp.$
 $= 219-221^\circ$; $d_4^{26.4} = 0.963$; daraus $d_4^{20} = 0.965$.

Das Oxim schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $165-166^\circ$; Haller und Bauer: $166-167^\circ$; Nef: 165° .

I. $n_\alpha = 1.50690$, $n_D = 1.51134$, $n_\beta = 1.52267$, $n_\gamma = 1.53283$ bei 17.1° .

II. $n_\alpha = 1.50427$, $n_D = 1.50857$, $n_\beta = 1.51971$, $n_\gamma = 1.52964$ bei 19.2° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$ 3	49.08	49.41	1.06	1.70
Gef. { I.	49.58	49.95	1.30	2.12
II.	49.62	49.96	1.28	2.09
EM (Mittel)	+ 0.52	+ 0.55	+ 0.23	+ 0.41

Undecyl-phenyl-keton, $C_6H_5.CO.C_{11}H_{23}$. 260.2.

Aus Laurylchlorid und Benzol; durch Umkrystallisieren gereinigt.

Schmp. 46° ; Kipping und Russell³⁾ 47° ; Haller und Bauer 45° . —
 $Sdp_{.21} = 222-223^\circ$; Haller und Bauer⁴⁾: $Sdp. = 201-202^\circ$. — $d_4^{52.2} = 0.8969$;
daraus $d_4^{52.4} = 0.8967$. — Eykman⁵⁾: $d_4^{78.5} = 0.8794$; daraus $d_4^{52.4} = 0.900$.
 $n_\alpha = 1.48149$, $n_D = 1.48503$, $n_\beta = 1.49425$ bei 52.4° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{18}H_{23}O_3$ 3	81.27	81.73	1.56
Gef.	82.65	83.17	1.86
EM	+ 1.38	+ 1.44	+ 0.30

Benzal-aceton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$. 146.1.

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde aus niedrig siedendem Petroläther
umkrystallisiert. Es besaß den in der Literatur angegebenen Schmp. 41° .

$d_4^{45.2} = 1.0097$; daraus $d_4^{45.9} = 1.0091$. — Getman⁶⁾: $d_4^{44.9} = 1.0060$.

$n_\alpha = 1.57466$, $n_D = 1.58359$, $n_\beta = 1.60999$ bei 45.9° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$ 4	43.99	44.32	1.09
Gef.	47.82	48.43	2.38
EM.	+ 3.83	+ 4.11	+ 1.29

¹⁾ a. a. O. ²⁾ A. 310, 320 [1899]. ³⁾ Soc. 67, 506 [1895].

⁴⁾ C. 1909, II, 600. ⁵⁾ C. 1904, I, 1259. ⁶⁾ Am. 45, 542 [1911].

Die gefundenen Werte stimmen sehr gut mit den früheren Angaben von Auwers und Eisenlohr¹⁾, sowie mit Beobachtungen von Getman (a. a. O.) überein.

α-Benzal-methyl-äthyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. 160.1.

Schmp. 38–39°; in Übereinstimmung mit den Angaben von Harries und Müller²⁾, sowie von Auwers und Voß³⁾.

$d_4^{43.9} = 0.9926$; daraus $d_4^{50.3} = 0.9875$. — Getman (a. a. O.): $d_4^{49.1} = 0.9875$.

$n_\alpha = 1.55991$, $n_D = 1.56838$, $n_\beta = 1.59237$ bei 50.3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O \overline{4}$	48.58	48.94	1.16
Gef.	52.42	53.07	2.47
EM	+ 3.84	+ 4.13	+ 1.31

Getmans Mittelwerte sind: $M_\alpha = 52.51$, $M_D = 53.08$, $M_\beta - M_\alpha = 2.21$.

α-Benzal-methyl-propyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. 174.1.

Das erste Präparat wurde aus einem vorhandenen Vorrat herausfraktioniert, das zweite nach der Vorschrift von Harries und Bromberger⁴⁾ frisch dargestellt.

I. Sdp.₁₈ = 161–163°. — $d_4^{18.0} = 0.9974$; daraus $d_4^{17.5} = 0.9978$. — $d_4^{20} = 0.996$.

II. Sdp.₁₄ = 158–159°. — $d_4^{23.5} = 0.9915$; daraus $d_4^{23.95} = 0.9911$. — $d_4^{20} = 0.994$.

Harries und Bromberger, sowie Auwers und Voß⁵⁾ fanden den Siedepunkt etwas niedriger; Sdp.₂₀ = 155°.

I. $n_\alpha = 1.56235$, $n_D = 1.57046$, $n_\beta = 1.59316$, $n_\gamma = 1.61594$ bei 17.5°.

II. $n_\alpha = 1.55998$, $n_D = 1.56797$, $n_\beta = 1.59062$, $n_\gamma = 1.61337$ bei 23.95°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O \overline{4}$	53.18	53.56	1.23	1.69
Gef. { I.	56.62	57.29	2.52	4.35
II.	56.80	57.46	2.53	4.37
EM (Mittel)	+ 3.53	+ 3.82	+ 1.30	+ 2.40

α-Benzal-methyl-isopropyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. 174.1.

Nach der Vorschrift von Auwers und Voß⁶⁾ dargestellt.

Sdp.₁₄ = 153°; Auwers und Voß: Sdp.₁₁ = 147°. — $d_4^{24.5} = 0.9859$; daraus $d_4^{24.6} = 0.9858$. — $d_4^{20} = 0.990$.

$n_\alpha = 1.55870$, $n_D = 1.56693$, $n_\beta = 1.59000$, $n_\gamma = 1.61338$ bei 24.6°.

¹⁾ J. pr. [2] 84, 67 [1911].

²⁾ B. 35, 968 [1902].

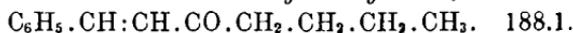
³⁾ B. 42, 4420 [1909].

⁴⁾ B. 35, 3089 [1902].

⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ a. a. O. S. 4421.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O \frac{1}{4}$	53.18	53.56	1.23	1.96
Gef.	57.00	57.69	2.60	4.50
EM	+ 3.82	+ 4.13	+ 1.37	+ 2.54

 α -Benzal-methyl-n-butyl-keton,

Nach der Vorschrift von Auwers und Voß (a. a. O.) dargestellt. Schmp. 38–39°, wie angegeben.

$$d_4^{46.2} = 0.9584; \text{ daraus } d_4^{44.7} = 0.9596. \quad - \quad d_4^{20} = 0.979.$$

$$n_\alpha = 1.54416, \quad n_D = 1.55181, \quad n_\beta = 1.57293 \text{ bei } 44.7^\circ.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O \frac{1}{4}$	57.78	58.18	1.30
Gef.	61.90	62.62	2.68
EM	+ 4.12	+ 4.44	+ 1.38

Zwei Bestimmungsreihen, die mit dem gleichen Präparat bei 46.9° und 44.3° ausgeführt wurden, lieferten fast identische Werte.

 α -Benzal-methyl-tert.-butyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. 188.1.

Nach der Vorschrift von Vorländer und Kalkow¹⁾ dargestellt. Schmp. 41°, wie angegeben.

$$d_4^{46.2} = 0.9509; \text{ daraus } d_4^{45.7} = 0.9513. \quad - \quad d_4^{20} = 0.972.$$

$$n_\alpha = 1.53954, \quad n_D = 1.54732, \quad n_\beta = 1.56847 \text{ bei } 45.7^\circ.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O \frac{1}{4}$	57.78	58.18	1.30
Gef.	61.99	62.74	2.74
EM	+ 4.21	+ 4.56	+ 1.44

Getman (a. a. O.) fand als Mittel aus fünf bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Beobachtungsreihen die ähnlichen Werte: $M_\alpha = 62.09$, $M_D = 62.77$, $M_\beta - M_\alpha = 2.67$.

 γ -Benzal-methyl-äthyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. 160.1.

Dargestellt nach der Vorschrift von Harries und Müller²⁾. Schmp. 38°, wie angegeben.

$Sdp_{.17-.19} = 142.5-144^\circ$; Harries und Müller: $Sdp_{.12} = 127-130^\circ$; Auwers und Voß: $Sdp_{.14} = 135-136^\circ$.

Das Präparat wurde einmal in unterkühltem Zustand, das zweite Mal oberhalb seines Schmelzpunktes untersucht. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen stimmen nicht so gut mit einander überein, wie es sonst der Fall

¹⁾ B. 30, 2269 [1897].

²⁾ B. 35, 970 [1902].

zu sein pflegt, doch werden die Mittelwerte jedenfalls nur wenig von den wahren Zahlen entfernt sein.

I. $d_4^{18.4} = 1.0274$; daraus $d_4^{18.1} = 1.0276$. — $d_4^{20} = 1.026$.

$n_a = 1.57426$, $n_D = 1.58234$, $n_\beta = 1.60453$ bei 18.1° . — $n_D^{20} = 1.5815$.

II. $d_4^{45.3} = 1.0018$; daraus $d_4^{46.4} = 1.0009$. — $d_4^{20} = 1.022$.

$n_a = 1.56143$, $n_D = 1.56907$, $n_\beta = 1.59084$ bei 45.3° . — $n_D^{20} = 1.5805$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{12}O\frac{1}{4}$. . .	48.58	48.94	1.16
Gef. { I.	51.43	52.02	2.20
II.	51.78	52.37	2.21
EM (Mittel)	+ 3.03	+ 3.26	+ 1.05

γ -Benzal-methyl-propyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. 174.1.

Dargestellt nach der Vorschrift von Harries und Bromberger¹⁾. Da das Präparat chlorhaltig war, wurde es 2 Stunden mit der doppelten Menge Diäthylanilin unter Rückfluß gekocht und enthielt danach nur noch Spuren von Chlor.

I. Sdp.₁₄ = 136—140°; Harries und Bromberger: Sdp.₁₈ = 120—130°.

$d_4^{21.5} = 0.9974$; daraus $d_4^{21.05} = 0.9978$. — $d_4^{20} = 0.999$; Harries und Bromberger: $d^{17} = 1.0216$; daraus $d_4^{20} = 1.018$ ²⁾.

$n_a = 1.55620$, $n_D = 1.56339$, $n_\beta = 1.58305$ bei 21.05° .

Ein völlig chlorfreies Präparat (II) erhielt man, als man das Produkt I in sein Semicarbazon — Schmp. 205—206°; Harries und Bromberger. 207° — verwandelte und aus diesem durch Kochen mit wäßriger Oxalsäure das Keton wieder abschied.

II. Sdp.₁₂ = 136—138°. — $d_4^{21.75} = 1.0005$; daraus $d_4^{21.6} = 1.0006$. — $d_4^{20} = 1.002$.

$n_a = 1.55786$, $n_D = 1.56503$, $n_\beta = 1.58503$ bei 21.6° .

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{14}O\frac{1}{4}$. . .	53.18	53.56	1.23
Gef. { I.	56.10	56.70	2.22
II.	56.08	56.68	2.24
EM (Mittel)	+ 2.91	+ 3.13	+ 1.00

Benzal-diäthyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. 174.1.

Dargestellt nach der Vorschrift von Vorländer und Hobohm³⁾. Schmp. 31°, wie angegeben.

¹⁾ a. a. O. S. 3090.

²⁾ Das hohe spezifische Gewicht des Harriesschen Präparates läßt vermuten, daß es gleichfalls chlorhaltig gewesen ist.

³⁾ A. 294, 296 [1897].

Sdp.₁₃ = 144—147°; Vorländer und Hobohm: Sdp.₂₀ = 163°.

$d_4^{20.5} = 1.0058$; daraus $d_4^{20.2} = 1.0060$. — $d_4^{20} = 1.006$.

$n_a = 1.55812$, $n_D = 1.56539$, $n_\beta = 1.58520$ bei 20.2°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{14}O$	53.18	53.56	1.23
Gef.	55.80	56.40	2.22
EM	+ 2.62	+ 2.84	+ 0.99

γ-Benzal-methyl-n-butyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_3H_7) \cdot CO \cdot CH_3$. 188.1.

Zur Darstellung dieses noch nicht beschriebenen Ketons leitete man in ein stark gekühltes Gemisch äquimolekularer Mengen von methyl-butyl-keton und Benzaldehyd trocknen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, ließ das Ganze 3 Tage im Eisschrank stehen und arbeitete es dann in der üblichen Weise auf. Da das Produkt nach zweimaliger Rektifikation — Sdp.₁₃ = 153—160° — noch chlorhaltig war, wurde es erst mit Natronlauge behandelt und, da dies nicht viel nützte, darauf 2 Stunden mit Diäthylanilin gekocht. Schließlich wurde das Keton in sein Semicarbazon — Schmp. 157° — verwandelt und aus diesem durch Kochen mit Oxalsäure völlig chlorfrei zurückgewonnen. Farbloses Öl.

0.2270 g Sbst.: 0.6901 g CO_2 , 0.1813 g H_2O .

$C_{13}H_{16}O$. Ber. C 83.0, H 8.5.

Gef. » 82.9, » 8.9.

Sdp.₁₂ = 144.5—145°. — $d_4^{19.3} = 0.9833$; daraus $d_4^{19.2} = 0.9834$. — $d_4^{20} = 0.983$.

$n_a = 1.54981$, $n_D = 1.55672$, $n_\beta = 1.57573$, $n_\gamma = 1.59411$ bei 19.2°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{16}O$	57.78	58.18	1.30	2.07
Gef.	60.93	61.56	2.34	3.99
EM	+ 3.15	+ 3.38	+ 1.04	+ 1.92

Benzal-dipropyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. 202.1.

Der Körper — ein farbloses Öl — wurde aus Dipropylketon und Benzaldehyd in derselben Weise wie das vorhergehende Keton dargestellt, nur blieb das Kondensationsgemisch 7 Tage im Eisschrank stehen. Auch die Reinigung geschah in derselben Weise. Das Semicarbazon des Körpers schmilzt bei 163°.

0.2130 g Sbst.: 0.6495 g CO_2 , 0.1759 g H_2O .

$C_{14}H_{18}O$. Ber. C 83.1, H 9.0.

Gef. » 83.2, » 9.2.

Sdp.₁₃ = 157–158°. — $d_4^{23.9} = 0.9718$. — $d_4^{20} = 0.975$.

$n_\alpha = 1.54116$, $n_D = 1.54761$, $n_\beta = 1.56514$, $n_\gamma = 1.58203$ bei 23.9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{18}O_4$	62.38	62.79	1.37	2.19
Gef.	65.37	66.01	2.38	4.04
EM	+ 2.99	+ 3.22	+ 1.01	+ 1.85

α -Methyl-zimtaldehyd, $C_6H_5.CH:C(CH_3).CHO$. 146.1.

Ein von Kahlbaum bezogenes Präparat wurde in ätherischer Lösung mit Soda durchgeschüttelt und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck rektifiziert (I). Nach der optischen Untersuchung verwandelte man das Produkt in sein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, langsam erhitzt, bei 207–208° schmolz, schied den Aldehyd durch Digestion mit Schwefelsäure wieder ab und untersuchte ihn nach üblicher Reinigung zum zweiten Male (II).

I. Sdp.₃₃ = 156–157°; Scholtz¹⁾: Sdp.₁₆ = 131–132°. — $d_4^{16.8} = 1.0397$; daraus $d_4^{16.7} = 1.0398$. — $d_4^{20} = 1.037$.

$n_\alpha = 1.59596$, $n_D = 1.60575$, $n_\beta = 1.63313$ bei 16.7°.

II. Sdp.₃₇ = 148–149°. — $d_4^{16.8} = 1.0407$; daraus $d_4^{17.0} = 1.0405$. — $d_4^{20} = 1.038$.

$n_\alpha = 1.59597$, $n_D = 1.60566$, $n_\beta = 1.63309$ bei 17.0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	43.99	44.32	1.09
Gef. { I.	47.81	48.44	2.38
II.	47.77	48.40	2.38
EM (Mittel)	+ 3.80	+ 4.10	+ 1.29

p -Methyl-styrol, $CH_3.C_6H_4.CH:CH_2$. 118.1.

Dieser Körper ist zuerst von Schramm²⁾ dargestellt und später von Klages³⁾, zum Teil in Gemeinschaft mit Keil⁴⁾ genauer untersucht worden. Die letztgenannten Autoren erhielten die Substanz durch längeres Erhitzen des Chlorids $CH_3.C_6H_4.CHCl.CH_3$ mit Pyridin auf höhere Temperatur. Da hierbei aber das empfindliche Styrol Veränderungen erleiden kann, schien es zweckmäßiger, die Verbindung

¹⁾ B. 32, 1937 [1899]. — Die Angabe von v. Miller und Kinkelin (B. 19, 526 [1886]) Sdp.₁₀₀ = 150° beruht auf einem Irrtum oder einem Druckfehler.

²⁾ B. 24, 1332 [1891]. ³⁾ B. 35, 2248 [1902]. ⁴⁾ B. 36, 1636 [1903].

durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus *p*-Methyl-brom-hydrozimtsäure darzustellen, da man nach früheren Erfahrungen¹⁾ aus halogenierten Hydrozimtsäuren am leichtesten völlig reine Styrole gewinnt.

Fein gepulverte *p*-Methyl-zimtsäure verrieb man mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure und ließ das Gemisch fest verschlossen 2 Tage im Eisschrank stehen. Das Anlagerungsprodukt, das eine steinharte, krystallinische Masse darstellte, schüttelte man alsdann so lange mit Sodalösung, bis sich fast alles aufgelöst hatte und die Menge des dabei entstehenden Öles nicht mehr merklich zunahm. Das Methyl-styrol wurde darauf in Äther aufgenommen, die Lösung über Chlorcalcium getrocknet, der Äther unter Durchleiten von Wasserstoff abgetrieben und das Styrol gleichfalls im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck rektifiziert. Die Ausbeute betrug etwa 5 g aus 20 g Methyl-zimtsäure.

Als Siedepunkte wurden beobachtet: $Sdp_{.33} = 77-79^\circ$ und $Sdp_{.19} = 65-66^\circ$. Das stimmt genügend mit den Angaben von Klages und Keil überein, die $Sdp_{.12} = 60^\circ$ und $Sdp_{.15} = 63^\circ$ fanden.

Auch die Angaben über die Dichte des Körpers stimmen zu einander, denn das aus Methyl-zimtsäure gewonnene Präparat besaß nach der ersten Destillation das spez. Gewicht $d_4^{20} = 0.898$ und nach der zweiten $d_4^{20} = 0.897$, während sich aus den Beobachtungen der genannten Autoren die Werte $d_4^{20} = 0.896$ und 0.895 berechnen.

Dagegen wurde an dem hier dargestellten Präparat der Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5431$ und 1.5424 beobachtet, während sich nach Klages und Keil der wesentlich niedrigere Wert $n_D^{20} = 1.5288$ und dementsprechend auch eine geringere optische Exaltation des Körpers ergibt.

Ob diese Angabe auf einem Versehen beruht, läßt sich nicht entscheiden. Da aber ein Zweifel an der Reinheit des Präparates aus Methyl-zimtsäure nicht besteht und sich der gefundene höhere Brechungsindex gut an analoge Beobachtungen anschließt, darf dieser unbedenklich als richtig angesehen werden.

I. $d_4^{16.2} = 0.9011$; daraus $d_4^{16.3} = 0.9010$.

$n_\alpha = 1.53820$, $n_D = 1.54474$, $n_\beta = 1.56208$, $n_\gamma = 1.57797$ bei 16.3° .

II. $d_4^{16.4} = 0.9003$. — $n_\alpha = 1.53811$, $n_D = 1.54465$, $n_\beta = 1.56200$, $n_\gamma = 1.57784$ bei 16.4° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{10} 4 . . .	39.38	39.69	1.00	1.60
Gef. { I.	41.01	41.43	1.50	2.49
II.	41.04	41.45	1.50	2.48
EM (Mittel)	+ 1.65	+ 1.75	+ 0.50	+ 0.89

¹⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 85 [1910].

p-Methyl- α -methyl-styrol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$. 132.1.

Zur Darstellung dieses Körpers, der vor kurzem auch von Grischkewitsch-Trochimowski¹⁾ — durch trockne Destillation der Säure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ — gewonnen worden ist, wurde zunächst *p*-Methyl-acetophenon (1 Mol.-Gew.) in üblicher Weise mit Magnesiumjodmethyl ($2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) kondensiert. Nach Beendigung der Reaktion destillierte man den Äther ab und erhitzte den Rückstand 9 Stunden auf dem Wasserbade und dann noch 1 Stunde im Ölbade auf 100–110°, um an Stelle des Carbinols sogleich den Kohlenwasserstoff zu erhalten. Die Destillation des entstandenen Produktes im Vakuum ergab jedoch, daß es noch zum allergrößten Teil aus dem tertiären Alkohol bestand. Die Substanz wurde daher mit entwässerter Oxalsäure — 12.5 g Säure auf 10 g Carbinol — in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf 170–180° erhitzt. Dabei ging allmählich ein Gemisch von Kohlenwasserstoff und Wasser über, das in ätherischer Lösung mit Soda durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum rektifiziert wurde. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff war sehr mäßig.

Sdp.₂₉ = 101.5°. — $d_4^{18.5} = 0.9024$; daraus $d_4^{18.7} = 0.9022$. — $d_4^{20} = 0.901$; Gr.-T.: 0.896.

$n_\alpha = 1.52870$, $n_D = 1.53447$, $n_\beta = 1.54944$, $n_\gamma = 1.56806$ bei 18.7°.

$n_\alpha^{20} = 1.5339$; Gr.-T.: 1.5297.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	43.98	44.31	1.07	1.71
Gef.	45.14	45.55 ²⁾	1.47	2.42
EM	+ 1.16	+ 1.24	+ 0.40	+ 0.71

p-Toluylaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{O}$. 120.1.

Das in bekannter Weise dargestellte Präparat wurde vor der Untersuchung in ätherischer Lösung mit Soda geschüttelt und darauf im Wasserstoffstrom destilliert.

Sdp. = 203.6–204.6°. — $d_4^{12.8} = 1.0261$; daraus $d_4^{11.9} = 1.0268$. — $d_4^{20} = 1.020$.

$n_\alpha = 1.54372$, $n_D = 1.55027$, $n_\beta = 1.56761$, $n_\gamma = 1.58369$ bei 11.9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ 3	35.29	35.55	0.85	1.36
Gef.	36.91	37.28	1.33	2.22
EM	+ 1.62	+ 1.73	+ 0.48	+ 0.86

¹⁾ C. 1911, I, 1511.

²⁾ Aus den Beobachtungen von Grischkewitsch-Trochimowski berechnet sich $M_D = 45.54$.

p-Methyl-acetophenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{O}$. 134.1.

Wurde über das Semicarbazon gereinigt.

Sdp.₁₁ = 112.5°. — $d_4^{17.8} = 1.0058$; daraus $d_4^{17.4} = 1.0061$. — $d_4^{20} = 1.004$.

$n_\alpha = 1.52976$, $n_D = 1.53533$, $n_\beta = 1.55018$, $n_\gamma = 1.56369$ bei 17.4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O} \cdot \frac{1}{3}$. . .	39.89	40.17	0.92	1.48
Gef.	41.16	41.52	1.31	2.17
EM	+ 1.27	+ 1.35	+ 0.39	+ 0.69

3.4-Dimethyl-acetophenon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{O}$. 148.1.

Ein älteres Präparat, das aus *o*-Xylol und Acetylchlorid dargestellt worden war, wurde frisch destilliert.

Sdp. = 250.6—251.2°. — $d_4^{14.4} = 1.0090$; daraus $d_4^{15.0} = 1.0085$. — $d_4^{20} = 1.005$.

$n_\alpha = 1.53563$, $n_D = 1.54128$, $n_\beta = 1.55603$, $n_\gamma = 1.56944$ bei 15.0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \frac{1}{3}$. . .	44.48	44.79	0.99	1.59
Gef.	45.76	46.17	1.45	2.38
EM	+ 1.28	+ 1.38	+ 0.46	+ 0.79

2.4.5-Trimethyl-acetophenon, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{O}$. 162.1.

Es wurde gleichfalls ein vorrätiges Präparat frisch destilliert.

Sdp. = 247—248°. — $d_4^{14.7} = 1.0039$; daraus $d_4^{14.9} = 1.0037$. — $d_4^{20} = 1.000$.

$n_\alpha = 1.53572$, $n_D = 1.54111$, $n_\beta = 1.55525$, $n_\gamma = 1.56815$ bei 14.9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O} \cdot \frac{1}{3}$. . .	49.08	49.41	1.06	1.70
Gef.	50.34	50.76	1.52	2.51
EM	+ 1.27	+ 1.35	+ 0.46	+ 0.81

p-Toluylsäure-äthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. 164.1.

Aus reiner Kahlbaumscher *p*-Toluylsäure mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt.

Sdp.₂₂ = 122°; (Perkin sen. ¹⁾); Sdp. = 235.5°. — $d_4^{18.2} = 1.0269$; daraus $d_4^{18.0} = 1.0271$. — $d_4^{20} = 1.0255$; P.: 1.0253.

$n_\alpha = 1.50418$, $n_D = 1.50888$, $n_\beta = 1.52106$, $n_\gamma = 1.53183$ bei 18.2°.

¹⁾ Soc. 69, 1177 [1896].

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_{10}H_{12}O''O\left[\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \right]$	46.12	46.43	1.01	1.61
Gef.	47.32	47.70	1.34	2.18
EM	+ 1.20	+ 1.27	+ 0.33	+ 0.57

p-Methyl-zimtsäure-äthylester, $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO_2C_2H_5$.
190.1.

Analog aus reiner *p*-Methyl-zimtsäure dargestellt.

Sdp.₁₇ = 158—159°. — $d_4^{16.4} = 1.0336$; daraus $d_4^{15.9} = 1.0340$. —
 $d_4^{20} = 1.031$.

$n_x = 1.55503$, $n_D = 1.56302$, $n_\beta = 1.58531$, $n_\gamma = 1.60748$ bei 15.9°.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_{12}H_{14}O''O\left[\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \right]$	54.82	55.20	1.24	1.98
Gef.	59.01	59.71	2.63	4.52
EM	+ 4.19	+ 4.51	+ 1.39	+ 2.54

Greifswald, Chemisches Institut.

360. K. v. Auwers: Zur Spektrochemie chlorhaltiger Verbindungen.

(Eingegangen am 13. August 1912.)

Welchen Einfluß Chlor in verschiedener Bindung auf das spektrochemische Verhalten gesättigter und ungesättigter Verbindungen aller Art ausübt, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Im Gegenteil stößt man bei der Durchsicht der Literatur in dieser Hinsicht auf manche Widersprüche. So soll z. B. nach Brühl¹⁾ durch Anhäufung mehrerer Chloratome an einem Kohlenstoff die Atomrefraktion jenes Elementes erhöht, also eine optische Exaltation der betreffenden Verbindungen hervorgerufen werden, während die Beobachtungen anderer Forscher diese Regel keineswegs bestätigen.

Auffallend ist ferner Folgendes: Bekanntlich ist das molekulare Brechungs- und Zerstreuungsvermögen von Säurechloriden regelmäßig größer als die Rechnung erwarten läßt; wenn man dabei für die Atomrefraktion des Chlors denselben Wert einsetzt, der aus dem optischen Verhalten von Chloralkylen, chlorierten Säureestern usw. abgeleitet worden ist. Eisenlohr²⁾ hat dies auf die Wirkung einer

¹⁾ Ph. Ch. 7, 178 [1891]. — Vergl. auch Le Blanc, Ph. Ch. 4, 555 [1889].

²⁾ B. 44, 3190 [1911].