

	$M_x$	$M_D$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_{10}H_{12}O''O\left[\begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array}\right]$	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.<sub>17</sub> = 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 $C_{12}H_{14}O''O\left[\begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array}\right]$	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 Brühl<sup>1)</sup> 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. Eisenlohr<sup>2)</sup> hat dies auf die Wirkung einer

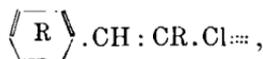
<sup>1)</sup> Ph. Ch. 7, 178 [1891]. — Vergl. auch Le Blanc, Ph. Ch. 4, 555 [1889].

<sup>2)</sup> B. 44, 3190 [1911].

Konjugation zwischen der Carbonyldoppelbindung und den Nebenvalenzen des Chloratoms,  $\begin{matrix} \text{R} \cdot \text{C} : \text{O} \\ | \\ \text{Cl} \text{---} \end{matrix}$ , zurückzuführen gesucht. Diese

Annahme erscheint an und für sich einleuchtend, aber dann wäre die gleiche Erscheinung bei Substanzen mit der Atomgruppierung  $\text{C} : \text{C} : \text{C} \text{---}$  zu erwarten, und dies ist, wie Eisenlohr selber hervorhebt, nicht der Fall.

Allerdings glaubt Eisenlohr<sup>1)</sup> eine exaltierende Wirkung des Chlors in der gehäuften Konjugation des Systems  $\text{O} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{Cl} \text{---}$  erkennen zu können, aber die Beweiskraft des von ihm untersuchten Beispiels hierfür, des  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure-äthylesters, ist zweifelhaft. Beobachtungen, die ich gemeinsam mit Hessenland<sup>2)</sup> und Köckritz<sup>3)</sup> vor einigen Jahren an  $\beta$ -Chlor-styrolen,



angestellt hatte, schienen zwar gleichfalls dafür zu sprechen, daß das Chlor unter Umständen vorhandene Exaltationen noch zu steigern vermag<sup>4)</sup>; doch war auch in diesem Fall eine weitere Prüfung geboten, und die Bearbeitung jener Versuche ist aus diesem Grunde bis jetzt nicht veröffentlicht worden.

Inzwischen habe ich indessen genügendes Material angesammelt, um wenigstens die Hauptfragen betreffs der spektrochemischen Wirkung des Chlors — in stickstofffreien Verbindungen — mit hinreichender Sicherheit beantworten zu können, und ich gebe daher im Folgenden einen kurzen Überblick über die Verhältnisse.

Nach den allgemeinen spektrochemischen Erfahrungen mußte sich ein eventuell vorhandener exaltierender Einfluß »ungesättigten« Chlors am ersten in Verbindungen nachweisen lassen, in deren Molekülen eine gar nicht oder wenig gestörte gehäuften Konjugation von Kohlenstoffdoppelbindungen mit den Nebenvalenzen des Chlors vorhanden ist. Am leichtesten zugänglich und vor allem am leichtesten völlig rein zu erhalten sind von derartigen Substanzen die bereits erwähnten in  $\beta$ -Stellung chlorierten Styrole. Es wurden daher zunächst die früheren Beobachtungen an diesen Körpern, soweit es erforderlich erschien, nachgeprüft und nach einigen Richtungen hin ergänzt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den folgenden beiden Tabellen zusammengefaßt; die angeführten Werte sind die Mittelwerte, die sich aus den einzelnen, im experimentellen Teil wiedergegebenen Beobachtungsreihen berechnen. Dasselbe gilt für die später folgenden Tabellen.

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 3194.    <sup>2)</sup> A. 352, 273 [1907].    <sup>3)</sup> A. 352, 288 [1907].

<sup>4)</sup> Die exaltierende Wirkung von *para*-ständigem Methyl (vergl. die vorhergehende Mitteilung) war damals noch nicht erkannt worden.

Tabelle I.  $\beta$ -Chlor-styrole mit einfach gestörter Konjugation.

	$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma\beta-\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma\gamma-\Sigma\alpha}$
1.  .CH:CHCl . . . .	+ 0.95	+ 1.02	+ 44 %	+ 51 %
 .CH.CH <sub>2</sub> . . . .	+ 1.10	+ 1.13	+ 45 »	+ 45 »
<hr/>				
2. CH <sub>3</sub> ·  .CH:CHCl . . .	+ 1.57	+ 1.69	+ 58 »	+ 66 »
3. CH <sub>3</sub> ·  .CH:CHCl . . .	+ 1.45	+ 1.52	+ 55 »	+ 62 »
4. CH <sub>3</sub> ·  .CH:CHCl . . .	+ 1.42	+ 1.51	+ 58 »	+ 64 »
Mittel aus 2—4 . . . .	+ 1.48	+ 1.57	+ 57 »	+ 64 »
CH <sub>3</sub> ·  .CH:CH <sub>2</sub> . . . .	+ 1.40	+ 1.48	+ 50 »	+ 56 »

Tabelle II.  $\beta$ -Chlor-styrole mit zweifach gestörter Konjugation.

	$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma\beta-\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma\gamma-\Sigma\alpha}$
1.  .C(CH <sub>3</sub> ):CHCl . . . .	+ 0.77	+ 0.80	+ 28 %	+ 31 % <sup>1)</sup>
 .C(CH <sub>3</sub> ):CH <sub>2</sub> . . . .	+ 0.62	+ 0.68	+ 31 »	+ 32 »
<hr/>				
2. CH <sub>3</sub> ·  .C(CH <sub>3</sub> ):CHCl . . .	+ 0.82	+ 0.87	+ 38 »	+ 43 »
3. CH <sub>3</sub> ·  .C(CH <sub>3</sub> ):CHCl . . .	+ 0.83	+ 0.88	+ 37 »	+ 42 »
4. CH <sub>3</sub> ·  .C(CH <sub>3</sub> ):CHCl . . .	+ 0.72	+ 0.77	+ 25 »	+ 25 »
Mittel aus 2—4 . . . .	+ 0.79	+ 0.84	+ 33 »	+ 37 »
CH <sub>3</sub> ·  .C(CH <sub>3</sub> ):CH <sub>2</sub> . . . .	+ 0.88	+ 0.94	+ 37 »	+ 42 »

<sup>1)</sup> Das  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlor-styrol, das aus Hydratropaaldehyd dargestellt wurde, war der Analyse zufolge nicht ganz rein. Die in die Tabelle eingesetzten  $E_{\Sigma}$ -Werte dieses Körpers werden daher nur annähernd richtig sein.

Vergleicht man zunächst die Zahlen der zweiten Tabelle mit denen der ersten, so erkennt man überall den charakteristischen Einfluß der zweiten Störung in der starken Herabsetzung der Exaltation von Refraktion wie Dispersion, die das Methyl der Seitenkette hervorruft. Beiläufig sei bemerkt, daß diese merkwürdige Wirkung von Substituenten seinerzeit bei diesen gechlorten Verbindungen zuerst erkannt worden ist<sup>1)</sup>, und hierdurch der Austoß zu einer genaueren Erforschung des Einflusses feinerer Konstitutionsunterschiede auf das spektrochemische Verhalten ungesättigter organischer Verbindungen gegeben wurde.

Deutlich ist ferner zu erkennen, daß Methylgruppen, die am Benzolkern haften, gerade umgekehrt wirken (vergl. die vorhergehende Mitteilung), denn die im Kern substituierten Homologen weisen durchweg höhere optische Exaltationen auf als die einzelnen Stammsubstanzen.

Dagegen ist von einem bestimmten, exaltationssteigernden Einfluß des endständigen Chloratoms nichts zu merken. Um dies besser hervortreten zu lassen, habe ich neben die  $E_{\Sigma}$ -Werte der chlorhaltigen Verbindungen zum Vergleich die betreffenden Werte der entsprechenden chlorfreien Körper gesetzt. Im großen und ganzen stimmen die zusammengehörigen Zahlenreihen unter einander innerhalb der Fehlergrenzen überein, und vor allem liegen die Abweichungen bald nach dieser, bald nach jener Seite. Eine weitere Ausdehnung dieser Versuche würde aller Voraussicht nur eine Bestätigung dieses Ergebnisses bringen, denn die Bestimmungsreihen der verschiedenen Homologen, die zu einer Gruppe gehören, zeigen eine bemerkenswerte Gleichartigkeit; nur beim vierten Körper der zweiten Tabelle ist die Exaltation der Dispersion aus bisher unbekanntem Gründen erheblich niedriger.

Auch bei komplizierter gebauten Styrolderivaten findet man dieselben Verhältnisse wieder wie bei den besprochenen einfacheren Verbindungen. Ein Beispiel hierfür bieten der Atropasäure-äthylester<sup>2)</sup> und der  $\beta$ -Chlor- $p$ -methyl-atropasäure-äthylester<sup>3)</sup>.

	$E_{\Sigma_2}$	$E_{\Sigma_D}$	$E_{\Sigma\beta} - \Sigma_2$	$E_{\Sigma\gamma} - \Sigma$
 : C:CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ 0.48	+ 0.51	+ 23 %	+ 27 %
CH <sub>3</sub> ·  : C:CHCl CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ 0.65	+ 0.69	+ 38 »	+ 34 » <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. Auwers, A. **352**, 263 [1907].

<sup>2)</sup> Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] **84**, 89 [1911].

<sup>3)</sup> Auwers, B. **44**, 600 [1911].

<sup>4)</sup> Einer der beiden Dispersionswerte ist offenbar mit einem kleinen Fehler behaftet.

Berücksichtigt man, daß ein *para*-ständiges Methyl die optischen Exaltationen etwas steigert, so ergibt sich auch hier wieder, daß das Chlor keinen spezifischen Einfluß ausübt, denn die Konstanten beider Körper stehen etwa in dem Verhältnis zu einander, wie man es bei den Estern der Atropasäure und der halogenfreien  $\beta$ -Methyl-atropasäure erwarten müßte.

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde mit  $\beta$ -Chlorderivaten  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{O}$  der beiden Crotonsäuren,  $\begin{matrix} \text{Cl} & \text{OR} \\ | & | \\ \vdots & \vdots \end{matrix}$ , angestellt. Einen Überblick über die bei diesen Verbindungen festgestellten spezifischen Exaltationen gibt Tabelle III.

Tabelle III.

		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\beta$ -Chlor-crotonsäures	Methyl	+ 0.48	+ 0.51	+ 25 %	+ 28 %
	Äthyl	+ 0.46	+ 0.48	+ 24 »	+ 26 »
$\beta$ -Chlor-isocrotonsäures	Methyl	+ 0.65	+ 0.68	+ 32 »	+ 35 »
	Äthyl	+ 0.63	+ 0.67	+ 30 »	+ 34 »
	Mittel . . .	+ <b>0.56</b>	+ <b>0.59</b>	+ <b>28 »</b>	+ <b>31 »</b>
Crotonsäures	Äthyl . . .	+ <b>0.54</b>	+ <b>0.57</b>	+ <b>20 »</b>	+ <b>21 »</b>
$\beta$ -Chlor-isocrotonsäure . . .		+ 1.16	+ 1.20	+ 50 »	+ 51 »

Die Sachlage ist bei diesen Verbindungen nicht ganz so klar, wie bei den gechlorten Styrolen, da hier die verschiedene räumliche Konfiguration der einzelnen Substanzen mitspricht und die Beurteilung der Verhältnisse erschwert. Immerhin ist ersichtlich, daß auch bei diesen Körpern die Exaltation des Brechungsvermögens durch die Anwesenheit des Chlors nicht wesentlich beeinflußt wird. Wie es in dieser Hinsicht mit dem Zerstreungsvermögen steht, ist fraglich, da die Konfiguration der isomeren Crotonsäuren und ihrer Chlorderivate bekanntlich noch nicht eindeutig festgestellt werden konnte, und man daher nicht weiß, welche Verbindungen direkt mit einander verglichen werden dürfen. Sind, entsprechend ihrer Bezeichnung, die Ester der  $\beta$ -Chlor-crotonsäure Substitutionsprodukte der gewöhnlichen Crotonsäure, so würde bei den Chlorderivaten nur eine sehr mäßig gesteigerte Exaltation der Dispersion vorliegen, die zu keinen weiteren Schlüssen berechtigte. Leiten sich dagegen die sogenannten  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäureester in Wirklichkeit von der Crotonsäure ab<sup>1)</sup>, dann

<sup>1)</sup> Nach Brühl (Ph. Ch. 21, 405 [1896]) scheinen zwischen dem Refraktions- und Dispersionsvermögen stereoisomerer heterospektrischer Verbindungen und deren Konstitution bestimmte Beziehungen zu bestehen, die vielleicht dazu benutzt werden könnten, die Zusammengehörigkeit der verschie-



refraktionen zurückzuführen. Es braucht dies hier nicht im einzelnen nachgewiesen zu werden, denn man kann sich an der Hand des von Eisenlohr<sup>1)</sup> für die Neuberechnung der Refraktionsäquivalente zusammengetragenen Materials leicht davon überzeugen, daß auch chlorreiche Körper normale Refraktion und Dispersion besitzen.

Allerdings könnte es scheinen, als ob gewisse Chlorderivate eine Ausnahme von dieser Regel bildeten. So weisen beispielsweise zahlreiche Abkömmlinge des Benzols, die in einer Seitenkette die Gruppe  $\text{C}\text{Cl}_2$  enthalten, mehr oder weniger ausgeprägte Exaltationen auf, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Tabelle IV.

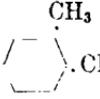
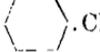
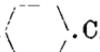
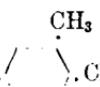
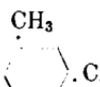
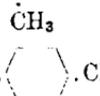
	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
1. $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . .	+ 0.31	+ 0.31	+ 14 %	+ 15 %
2. $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . .	+ 0.20	+ 0.21	+ 12 »	+ 13 »
3. $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . .	+ 0.26	+ 0.27	+ 16 »	+ 16 »
4. $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . .	+ 0.13	+ 0.16	+ 14 »	+ 15 »
5. $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . .	+ 0.44	+ 0.46	+ 17 »	+ 18 »
6. $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . .	+ 0.31	+ 0.33	+ 12 »	+ 14 »
7. $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . .	+ 0.48	+ 0.50	+ 20 »	+ 21 »
8. $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . .	+ 0.16	+ 0.18	+ 16 »	+ 17 »
Mittel . . .	+ 0.29	+ 0.31	+ 15 %	+ 16 %

In Wirklichkeit sind aber diese Abweichungen nicht auf Rechnung der Chloratome zu setzen, sondern es sind dies Anomalien, wie man

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 75, 592 ff. [1910].

sie ganz allgemein bei Benzolderivaten mit mehreren Seitenketten findet. Zum Beweise stelle ich in der folgenden Tabelle für einige Homologe des Benzols die  $E\Sigma$ -Werte zusammen, die sich aus Beobachtungen von Brühl<sup>1)</sup>, Landolt und Jahn<sup>2)</sup>, sowie K. Müller und mir<sup>3)</sup> berechnen.

Tabelle V.

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1.  . . . . .	+ 0.22	+ 0.23	—	+ 14 %
2.  . . . . .	+ 0.40	+ 0.41	—	+ 16 »
3.  . . . . .	+ 0.33	+ 0.34	+ 14 %	+ 16 »
4.  . . . . .	+ 0.37	+ 0.40	+ 18 »	+ 18 »
5.  . . . . .	+ 0.47	+ 0.50	+ 18 »	+ 18 »
6.  . . . . .	+ 0.29	+ 0.31	+ 11 »	+ 11 »
Mittel . . . . .	+ <b>0.34</b>	+ <b>0.36</b>	+ <b>15 %</b>	+ <b>16 %</b>

Ein Vergleich beider Tabellen zeigt mit aller Deutlichkeit, daß die zweifache Chlorierung eines Methyls ohne Einfluß auf den optischen Charakter dieser Verbindungen ist.

Auch eine noch weiter gehende Anhäufung von Chlor ändert daran nichts. Gute Beispiele hierfür bieten Beobachtungen, die H. Biltz<sup>4)</sup> an chlorierten Äthyl-benzolen angestellt hat, denn aus ihnen lassen sich folgende Werte berechnen:

$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl_3$
$E\Sigma_D$ . . . . . - 0.03	— 0.04	+ 0.09

Übrigens sei bemerkt, daß nach den Biltzschen Berechnungen, für die die älteren Atomrefraktionen benutzt werden mußten, diese drei Körper nicht unbedeutliche Depressionen des Brechungsvermögens aufweisen; die Überlegenheit der neuen Konstanten tritt also auch in diesem Falle zutage.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 50, 145 [1894].

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 10, 303 [1892].

<sup>3)</sup> B. 44, 1606 [1911].

<sup>4)</sup> A. 296, 276 ff. [1897].

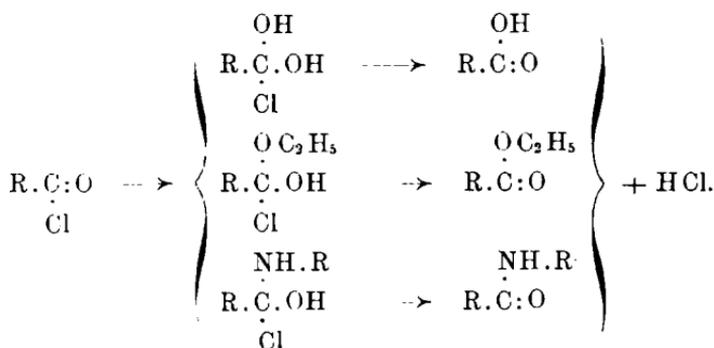
Nach den vorstehenden Darlegungen erscheint im Gegensatz zu den zweifellos ungesättigten Elementen O", N" und anderen Cl' spektrochemisch als gesättigtes oder nahezu gesättigtes Element, sobald es an Kohlenstoff haftet, und dieser nicht gleichzeitig mit Sauerstoff verbunden ist. Eine exaltierende, auf Nebervalenzen zurückzuführende Wirkung des Chlors hat sich bei den bisher untersuchten Verbindungen dieser Art noch in keinem Falle mit Sicherheit nachweisen lassen. Danach muß es zweifelhaft erscheinen, ob das stärkere Brechungs- und Zerstreuungsvermögen der Säurechloride wirklich durch die von Eisenlohr angenommene Konjugation  $\begin{matrix} \cdot C:O \\ | \\ Cl \end{matrix}$  bedingt

ist, denn es liegt kein zwingender Grund vor, dem Halogen in diesen Substanzen optisch wirksame Nebervalenzen zuzuschreiben, von deren Vorhandensein in anderen Verbindungen nichts zu merken ist. Nach dem Ausfall der hier besprochenen Untersuchungen halte ich es vielmehr jetzt für wahrscheinlicher, daß die erhöhte Refraktion und Dispersion der Säurechloride lediglich eine Folge der lockereren Bindung des Chloratoms ist, indem der Restbetrag der nicht voll verbrauchten Affinität dieses Elementes die Steigerung der refraktometrischen Konstanten bewirkt<sup>1)</sup>. Dieser Auffassung würde es entsprechen, an dem Sonderwert, der für die Atomrefraktion des Chlors in Säurechloriden bereits eingeführt ist, festzuhalten; spektrochemische »Exaltationen« im üblichen Sinne des Wortes würden danach bei diesen Verbindungen nicht vorliegen.

Natürlich leidet diese Festsetzung an der gleichen Willkürlichkeit, die mehr oder weniger allen Atomrefraktionen anhaftet, da man streng genommen aus den Beobachtungen nicht die spezifische Wirkung eines einzelnen Elementes in seinen wechselnden Bindungsarten ableiten kann, sondern nur den optischen Effekt der verschiedenen Atomgruppen festzustellen vermag. So ist es beispielsweise willkürlich, daß man den optischen Unterschied der einfachen und der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung in bekannter Weise einseitig dem Sauerstoff zuschreibt statt den Systemen der beiden Elemente zusammen. Ebenso bleibt in dem Beispiel der Säurechloride infolge der schwächeren Bindung des Chlors auch an dem Kohlenstoff der Gruppe CO.Cl ein größerer Affinitätsbetrag verfügbar; man könnte daher bei diesen Substanzen mit dem gleichen Recht das Refraktionsäquivalent nicht für Cl, sondern für CO, d. h. nach üblicher Auffas-

<sup>1)</sup> In ähnlicher Weise könnte man auch das von Eisenlohr (B. 44, 3203 [1911]) besprochene abnorme optische Verhalten der Alkyl-dichloramine deuten.

sung für O", erhöhen. Vom chemischen Standpunkt aus dürfte diese Betrachtungsweise sogar vorzuziehen sein, denn die große Reaktionsfähigkeit der Säurechloride wird darauf beruhen, daß sich an das stark ungesättigte Carbonyl die verschiedensten Verbindungen besonders leicht anlagern können; z. B.:



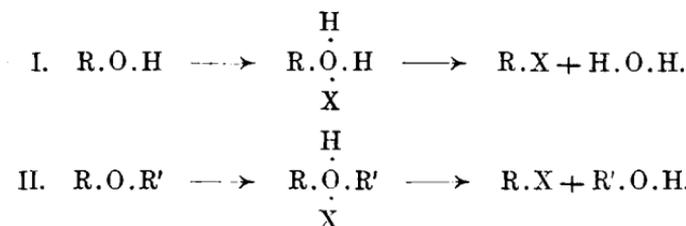
Es wird somit stets eine Zweckmäßighkeitsfrage sein, welchen Bestandteil einer durch spezifische optische Wirkung ausgezeichneten Atomgruppe man für rechnerische Zwecke zum Träger dieser Eigenschaft machen will. Daß die Einführung von Sonderwerten für die verschiedenen Bindungsformen des Sauerstoffs und des Chlors unter diesem Gesichtspunkt richtig war, darf auf Grund der praktischen Erfahrungen unbedingt bejaht werden.

Wie im Falle der Säurechloride, beobachtet man auch sonst, daß das Brechungsvermögen im allgemeinen mit dem Betrag an freier Affinität, die in Form von Doppelbindungen, Affinitätsresten, Partialvalenzen, Nebervalenzen usw. im Molekül vorhanden ist, zu steigen pflegt<sup>1)</sup>. Dies stimmt gut zu der bekannten Vorstellung, daß die Molrefraktion ein Maß für den von den Molekülen wirklich eingenommenen Raum bildet, da in der Regel um so mehr Affinität verfügbar bleiben wird, je lockerer infolge loserer Verkettung der Atome das ganze Gefüge des Moleküls ist. Dabei braucht indessen keineswegs dem ungesättigteren System in jedem Fall auch die größere Reaktionsfähigkeit zuzukommen, da hierfür neben dem verfügbaren Affinitätsbetrag noch andere Faktoren, namentlich der sterische Einfluß der Molekülbestandteile, maßgebend sind.

So stellen z. B. die Alkohole nach ihrem spektrochemischen Verhalten gesättigtere Gebilde dar als die Äther, da die Atomrefraktionen von O' merklich kleiner sind als die von O<sup>c</sup>. Dazu stimmt, daß, soweit vergleichbare Zahlen vorliegen, die Verbrennungswärmen

<sup>1)</sup> Für das Zerstreuungsvermögen gilt dies nicht im gleichen Maße.

der Alkohole etwas kleiner sind als die der isomeren Äther. Wenn trotzdem die Alkohole den Äthern an Reaktionsfähigkeit überlegen sind, so wird der Grund darin zu suchen sein, daß Anlagerungen, z. B. von Halogenwasserstoff (HX), und darauf folgende Spaltungen bei den Alkoholen sich leichter vollziehen können als bei den Äthern, deren Sauerstoffatom nicht nur einmal, sondern zweimal mit Kohlenwasserstoffresten verbunden ist.



Wie sehr Anhäufung von Alkylen hemmend auf Umsetzungen aller Art einwirken kann, ist zur Genüge bekannt; es braucht in dieser Hinsicht z. B. nur an die ausgedehnten Untersuchungen erinnert zu werden, die Bischoff über diesen Gegenstand angestellt hat. Man kann daher meines Erachtens auch nicht, wie versucht worden ist, aus dem Verlauf von Additionsreaktionen bei verschiedenen ungesättigten Körpern einen Schluß auf die Menge der in ihren Molekülen vorhandenen freien Affinität ziehen, wie es denn überhaupt vorläufig an einem sicheren Maßstab für diese Größe fehlt.

Besonders macht sich dies bei den Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen fühlbar, bei denen sich auch Zweifel an dem oben erwähnten Zusammenhang zwischen Molrefraktion und absoluter Raumerfüllung aufdrängen. Nach Thieles Theorie der Partialvalenzen sollen von isomeren Verbindungen mit den Systemen  $\text{C}:\overset{\curvearrowright}{\text{C}}:\text{C}:\text{C}$  und  $\text{C}:\overset{\curvearrowright}{\text{C}}:\overset{\curvearrowright}{\text{C}}:\text{C}$  die nach dem ersten Schema gebauten Körper gesättigter sein als die anderen. In der Tat besitzen sie die kleineren Verbrennungswärmen<sup>1)</sup>; auch nehmen sie bekanntlich in der Regel nur halb so viel Brom auf wie die Isomeren, wobei freilich sterische Momente sehr wohl eine Rolle spielen können.

Auf der anderen Seite vermögen dagegen die Substanzen mit konjugiertem System Wasserstoff wesentlich leichter anzulagern als die Verbindungen ohne Konjugation, erscheinen also ungesättigter, und die starke Erhöhung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens, durch die sich die Isomeren der ersten Art in der Regel auszeichnen, würde,

<sup>1)</sup> Vergl. Auwers, Roth und Eisenlohr, A. 373, 267 [1910].

wenn die oben angeführte Auffassung richtig ist, auf einen lockereren Zusammenhalt der Atome hindeuten.

Derselbe Widerspruch ist auch zwischen der optischen und thermischen Wirkung von störenden Substituenten zu bemerken. Die Herabsetzung der spektrochemischen Exaltationen durch »Störungen«, würde bedeuten, daß die Moleküle dieser Substanzen weniger Raum erfüllen, ihre Bestandteile also dichter aneinander gelagert sind. Aber umgekehrt scheinen »störende« Alkyle die Verbrennungswärmen zu erhöhen, was eher für das Gegenteil sprechen würde.

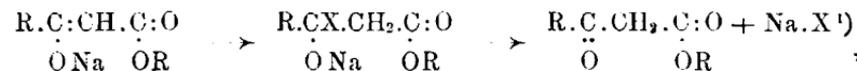
Endlich sei noch auf Folgendes hingewiesen: Wenn nach Thiele die Atomgruppierung  $\begin{array}{c} \text{O}:\text{C}:\text{CH}_2:\text{C}:\text{O} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \end{array}$  die Neigung hat in das nach

der Ansicht dieses Forschers gesättigtere System  $\begin{array}{c} \text{O}:\text{C}:\text{CH}:\text{C}:\text{OH} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \end{array}$

überzugehen, so kann man zwar mit Thiele annehmen, daß diese Umlagerung verschieden leicht und in verschiedenem Maße stattfindet, je nachdem das eine Carbonyl mit OR oder R oder H verbunden ist. Schwerer aber ist zu verstehen, warum nicht in allen Fällen das gesättigtere System, wenn es einmal entstanden ist, erhalten bleibt,

d. h. warum beispielsweise aus den Natriumsalzen der Form  $\begin{array}{c} \text{R}:\text{C}:\text{CH}:\text{C}:\text{O} \\ \text{ONa} \quad \text{OR} \end{array}$

wohl  $\beta$ -Oxy-acrylsäureester entstehen, die analogen  $\beta$ -Oxy-crotonsäureester aber sich zum allergrößten Teil in die nach Thiele weniger gesättigten Acetyl-essigester umlagern. Auch die Annahme, daß die Zersetzung dieser Salze nach dem Schema:



verlaufe, primär also nicht die Enol-, sondern die Ketoform entstehe, befriedigt meines Erachtens nicht, da in dem Augenblick, wo das Gefüge des Moleküls durch die Wiederabspaltung des angelagerten Säuremoleküls erschüttert ist, die Möglichkeit zur Herstellung der Atomgruppierung, die dem bestmöglichen Ausgleich der Affinitäten entspricht, gegeben sein sollte. Auf das spektrochemische Verhalten ist es ohne Einfluß, welche der beiden Formen im gegebenen Fall die beständigere ist, denn die Enol-Körper weisen im Gegensatz zu den optisch normalen Ketoformen regelmäßig beträchtliche Exaltationen auf. Vom spektrochemischen Standpunkt aus würden demnach ihre Moleküle als die weniger dicht gefügten zu betrachten sein, eine Auffassung, die mit dem chemischen Verhalten dieser Substanzen wohl vereinbar erscheint. Auf die Thermochemie dieser

<sup>1)</sup> X = Säure minus Wasserstoff.

Körper hoffen mein Kollege W. A. Roth und ich bei anderer Gelegenheit eingehen zu können.

Es bleibt noch die Rolle zu besprechen, die das Chlor als Substituent eines konjugierten Systems spielt.

Ich habe bereits auf Grund eines Vorversuches erwähnt<sup>1)</sup>, daß anscheinend in diesem Falle das Chlor ähnlich »störend« wirkt wie ein Alkyl. Weitere Versuche haben diese Ansicht bestätigt, wie die folgenden Beispiele zeigen:

Tabelle VI.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1.  .CCl:CH <sub>2</sub> . . . .	+ 0.53	+ 0.57	+ 30 %	+ 35 %
2.  .CCl:CH.CH <sub>3</sub> . . . .	+ 0.57	+ 0.62	+ 33 »	+ 38 »
3.  .CCl:CH.CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> . . . .	+ 0.61	+ 0.65	+ 33 »	+ 37 »
Mittel . . . .	+ 0.57	+ 0.61	+ 32 %	+ 37 %
 .C(CH <sub>3</sub> ):CH <sub>2</sub> . . . .	+ 0.62	+ 0.68	+ 31 %	+ 32 %
 .C(CH <sub>3</sub> ):CH.CH <sub>3</sub> . . . .	+ 0.63	+ 0.67	+ 29 »	+ 32 »
 .C(CH <sub>3</sub> ):C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . . . .	+ 0.64	+ 0.70	+ 28 »	+ 32 »
Mittel . . . .	+ 0.63	+ 0.68	+ 29 %	+ 32 %
 .CH:CH <sub>2</sub> . . . .	+ 1.10	+ 1.13	+ 45 %	+ 45 %
1. CH <sub>3</sub> .CH:CCl.CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> . . . .	+ 0.21	+ 0.22	+ 15 »	+ 18 »
2. CH <sub>3</sub> .CH:CCl.CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . .	+ 0.15	+ 0.17	+ 15 »	+ 16 »
Mittel . . . .	+ 0.18	+ 0.20	+ 15 %	+ 17 %
CH <sub>3</sub> .C(CH <sub>3</sub> ):C(CH <sub>3</sub> ).CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . .	+ 0.04	+ 0.07	+ 16 %	+ 20 %
CH <sub>3</sub> .CH:CH.CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . .	+ 0.54	+ 0.57	+ 20 %	+ 21 %

Auch in diesem Falle sind die Styrol-Derivate besonders beweisend, denn die Exaltationen der  $\alpha$ -Chlor- und der  $\alpha$ -Methyl-Verbindungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein; Chlor und Methyl setzen also, wie ein Vergleich mit den Konstanten des Styrols

<sup>1)</sup> B. 44, 3684 [1911].

lehrt, die exaltierende Wirkung einer Konjugation in gleichem Maße herab<sup>1)</sup>).

Dies gilt auch für die entsprechenden Derivate der Crotonsäure, wenn auch bei diesen Körpern diese Erscheinung weniger scharf ausgeprägt ist. Da die Ester der  $\alpha$ -Methyl-crotonsäuren optisch noch nicht untersucht worden sind, ist als Vergleichsobjekt der Trimethyl-acrylsäure-äthylester eingesetzt worden, dessen spektrochemisches Verhalten von dem der Tiglin- und Angelicasäureester jedenfalls wenig abweichen wird. Man erkennt, daß auch bei diesen Substanzen die Exaltation des Brechungsvermögens durch Chlor und Methyl in ähnlicher Weise vermindert wird. Auch darin stimmen diese Chlor- und Methyl-Derivate überein, daß charakteristischerweise das Zerstreuungsvermögen durch beide Substituenten nur wenig beeinflußt wird. Es ist dies ein weiteres Beispiel für die schon früher hervorgehobene Tatsache, daß im allgemeinen die Dispersion optisch exaltierter Verbindungen von dem Eintritt störender Substituenten in die Konjugation weniger abhängig ist, als deren Refraktion, und man daher schwach wirkende Konjugationen in vielen Fällen nur an der Erhöhung des Zerstreuungsvermögens erkennen kann.

Will man alles, was bisher über den spektrochemischen Charakter des Chlors ermittelt ist, kurz zusammenfassen, so kann man sagen, daß sich dieses Element im allgemeinen wie ein gesättigtes, indifferentes Radikal, d. h. wie ein Alkyl, verhält, in Verbindung mit Carbonyl, d. h. in den Säurechloriden, jedoch die Mol-Refraktion und -Dispersion regelmäßig etwas erhöht.

Daß für Brom und Jod im wesentlichen das Gleiche gelten wird, ist kaum zu bezweifeln; nur wäre es denkbar, daß das Jod in solchen Verbindungen, in denen es erfahrungsmäßig Neigung zeigt, in den drei- und fünfwertigen Zustand überzugehen, auch spektrochemisch ähnlich wie eine ungesättigte Gruppe wirken könnte. Untersuchungen sind nach dieser Richtung bis jetzt nicht angestellt worden, da für die praktische Verwertung der Spektrochemie brom- und namentlich jodhaltige Substanzen nur selten in Betracht kommen werden. Nur am  $\beta$ -Brom-styrol wurden ein paar Bestimmungen ausgeführt, die, wie erwartet, zeigen, daß auch diese Verbindung sich, analog dem Chlorderivat, in ihrem spektrochemischen Verhalten dem Styrol an-

<sup>1)</sup> Daß auch in chlorreichen Styrol-Derivaten  $\alpha$ -ständiges Chlor deprimierend wirkt, beweisen folgende Zahlen, die aus Biltzschen Beobachtungen (a. a. O.) berechnet worden sind:

$$E\Sigma_D \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 0.77 \quad \quad C_6H_5.CCl:C Cl_2 \quad C_6H_5.CCl:C Cl_2 \quad + 0.44$$

reicht, das Brom in derartigen Substanzen also ebensowenig eine exaltierende Wirkung durch Nebenvalenzen ausübt wie das Chlor.

Tabelle VII.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1.  .CH:CH <sub>2</sub> . . . . .	+ 1.10	+ 1.13	+ 45 %	+ 45 %
2.  .CH:CHCl . . . . .	+ 0.95	+ 1.02	+ 44 »	+ 51 »
3.  .CH:CHBr . . . . .	+ 0.86	+ 0.93	+ 51 »	+ 56 «

Ob das langsame Absinken der Refraktionswerte und das gelinde Ansteigen der Dispersionswerte<sup>1)</sup> typisch für diese drei Körpergruppen, oder mehr durch Zufälligkeiten der einzelnen Versuche bedingt ist, mag dahingestellt bleiben, denn diese Differenzen fallen praktisch nicht ins Gewicht.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die bereits von Liebermann<sup>2)</sup> erörterte Frage, ob aus Zimtsäure-dibromid und aus Allozimtsäure-dibromid das gleiche  $\beta$ -Brom-styrol oder zwei Stereoisomere entstehen, erneut geprüft; denn die von Liebermann für die Identität beider Substanzen seinerzeit beigebrachten Argumente erscheinen nicht völlig beweiskräftig.

Die physikalischen Konstanten der auf den beiden Wegen gewonnenen Produkte schienen anfangs darauf hinzudeuten, daß die Körper verschieden von einander seien; doch stellte es sich später heraus, daß die Abweichungen nur durch schwer zu beseitigende Verunreinigungen bedingt waren. An den reinsten Präparaten wurden als Mittel gut übereinstimmender Einzelbeobachtungen folgende Werte für die Dichte und den Brechungsindex beider Produkte gefunden:

	$\beta$ -Brom-styrol aus Zimtsäure-dibromid	aus Allozimtsäure-dibromid
$d_4^{17}$ . . . . .	1.426	1.421
$n_D^{17}$ . . . . .	1.6095	1.6094

Der geringe Unterschied, der in der Dichte beider Substanzen noch verbleibt, muß auch auf Rechnung irgend einer Beimengung gesetzt werden, denn während das aus Allo-Bromid gewonnene Brom-

<sup>1)</sup> Der Wert von  $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$  für Styrol ist wahrscheinlich ein wenig zu hoch.

<sup>2)</sup> B. 27, 2041 [1894].

styrol den in der Literatur angegebenen Schmp.  $+7^{\circ}$  besaß, gelang es trotz vielfacher Bemühungen nicht, ein gleich hoch schmelzendes Präparat aus dem Bromid der gewöhnlichen Zimtsäure herzustellen; vielmehr begannen diese Präparate bereits bei  $0^{\circ}$  langsam zu erweichen. Gemische beider Produkte schmolzen zwischen  $0^{\circ}$  und  $+7^{\circ}$ .

Endlich wurde die Identität der beiden Substanzen auch auf chemischem Wege wahrscheinlich gemacht, denn beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali spalteten sie unter gleichen Bedingungen ungefähr gleiche Mengen Bromwasserstoff ab. Kleine Unterschiede ergaben sich zwar auch bei diesen Versuchen — vergl. experimentellen Teil —, sie sind aber völlig unbedeutend und nicht zu vergleichen mit den Unterschieden in der Zersetzungsgeschwindigkeit, die man bei stereoisomeren Halogenderivaten beobachtet hat.

Die Möglichkeit, daß primär aus den beiden Zimtsäure-dibromiden die nach der Theorie zu erwartenden isomeren Brom-styrole entstehen, und erst im Laufe der weiteren Operationen sich das eine der beiden Isomeren in das andere umlagert, ist nicht ausgeschlossen; wahrscheinlicher ist es jedoch, daß, wie in zahlreichen anderen Fällen, diese atomistische Umlagerung bereits gleichzeitig mit der Zersetzung des Ausgangskörpers erfolgt.

Die Versuche über die Crotonsäure-Derivate sind von Hrn. M. Schmidt ausgeführt worden; im übrigen wurde ich auch bei dieser Arbeit von Hrn. Dr. W. Murawski auf das beste unterstützt.

#### Experimentelles.

##### A) $\beta$ -Chlor-styrole.

*$\beta$ -Chlor-styrol*,  $C_6H_5.CH:CHCl$ . 138.5.

Zunächst wurde die Substanz aus rohem Zimtsäure-dichlorid dargestellt, das nach der Vorschrift von H. Biltz<sup>1)</sup> gewonnen worden war. Später wurde chemisch reines Chlorid als Ausgangsmaterial verwandt. Die so hergestellten Präparate lieferten die im Folgenden unter I und II zusammengestellten Daten; bei I war das Zimtsäure-dichlorid in der Siedehitze durch Soda zersetzt und das Chlor-styrol im Dampfstrom übergetrieben worden; bei II hatte man die Zersetzung durch längeres Erwärmen des Gemisches auf etwa  $40^{\circ}$  bewirkt und das chlorierte Styrol darauf in Äther aufgenommen.

Unter III und IV sind zum Vergleich die Werte gegeben, die sich aus den Biltzschen Beobachtungen (a. a. O.) berechnen.

<sup>1)</sup> A. 296, 266 [1897].

I. Sdp.<sub>9</sub> = 78.5°. —  $d_4^{17.6} = 1.1111$ ; daraus  $d_4^{18.1} = 1.1107$ . —  $d_4^{20} = 1.109$ .  
 $n_\alpha = 1.56975$ ,  $n_D = 1.57664$ ,  $n_\beta = 1.59488$ ,  $n_\gamma = 1.61158$  bei 18.1°.

II. Sdp.<sub>11</sub> = 79.5°. —  $d_4^{17.9} = 1.1095$ ; daraus  $d_4^{17.8} = 1.1096$ . —  $d_4^{20} = 1.108$ .  
 $n_\alpha = 1.57039$ ;  $n_D = 1.57736$ ,  $n_\beta = 1.59582$ ,  $n_\gamma = 1.61279$  bei 17.8°.

III. Sdp.<sub>17.5</sub> = 89°; Sdp.<sub>14</sub> = 113°. —  $d_4^{15} = 1.1122$ . —  $d_4^{20} = 1.108$ . —  
 $n_D^{15} = 1.5808$ .

IV.  $d_4^{25} = 1.1040$ . —  $d_4^{20} = 1.108$ . —  $n_D^{25} = 1.5736$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_7Cl_4$ . . . . .	39.63	39.94	1.02	1.62
I . . . . .	40.90	41.30	1.46	2.42
Gef. { II . . . . .	40.98	41.39	1.48	2.46
III . . . . .	—	[41.49]	—	—
IV . . . . .	—	[41.37]	—	—
EM (Mittel aus I und II) . . . . .	+ 1.31	+ 1.41	+ 0.45	+ 0.82

*4-Methyl- $\beta$ -chlor-styrol*,  $CH_3$ . .CH:CHCl. 152.5.

Aus den bereits früher<sup>1)</sup> mitgeteilten Beobachtungsdaten berechnen sich die unter I und II zusammengestellten Werte. Neu hinzugekommen ist eine dritte Versuchsreihe, die folgende Zahlen lieferte:

III.  $d_4^{31.9} = 1.0537$ . —  $n_\alpha = 1.55660$ ,  $n_\beta = 1.58181$ ,  $n_\gamma = 1.59907$  bei 31.9°.

Ber. für $C_9H_9Cl_4$ . . . . .	44.22	44.56	1.09	1.74
I . . . . .	46.63	47.14	1.69	—
Gef. { II . . . . .	46.63	47.11	1.73	—
III . . . . .	46.56	—	1.73	2.88
EM (Mittel) . . . . .	+ 2.39	+ 2.57	+ 0.63	+ 1.14

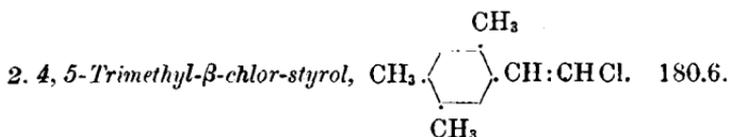
*2,4-Dimethyl- $\beta$ -chlor-styrol*,  $CH_3$ . .CH:CHCl. 166.5.

Aus den veröffentlichten Beobachtungsdaten<sup>2)</sup> ergeben sich folgende Werte:

Ber. für $C_{10}H_{11}Cl_4$ . . . . .	48.82	49.18	1.16	1.85
Gef. . . . .	51.23	51.71	1.80	3.00
EM . . . . .	+ 2.41	+ 2.53	+ 0.64	+ 1.15

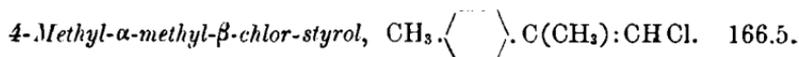
<sup>1)</sup> Auwers und Hessenland, A. 352, 279 [1907].

<sup>2)</sup> Auwers und Köckritz, A. 352, 294 [1907].



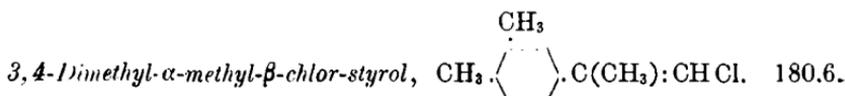
Auch von diesem Körper sind die Werte für Dichte und Brechungsindices bereits mitgeteilt worden <sup>1)</sup>.

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_{II}$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}$ $\left[ \frac{4}{4} \right]$ . . . . .	53.42	53.80	1.23	1.96
Gef. . . . .	55.99	56.52	1.94	3.22
EM . . . . .	+ 2.57	+ 2.72	+ 0.71	+ 1.26



Aus zwei Beobachtungsreihen <sup>2)</sup> berechnen sich folgende Werte:

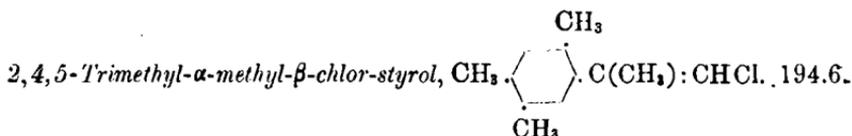
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$ $\left[ \frac{4}{4} \right]$ . . . . .	48.82	49.18	1.16	1.85
Gef. } I . . . . .	50.19	50.63	1.60	—
Gef. } II . . . . .	50.18	50.63	1.60	2.65
EM (Mittel) . . . . .	+ 1.37	+ 1.45	+ 0.44	+ 0.80



Eine Bestimmungsreihe ist bereits veröffentlicht worden. An einem anderen Präparat wurden die folgenden Daten gefunden:

$$\text{II. } d_4^{19.0} = 1.0526. \quad - n_a = 1.55300, \quad n_D = 1.55872, \quad n_\beta = 1.57359 \text{ bei } 19^\circ.$$

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}$ $\left[ \frac{4}{4} \right]$ . . . . .	53.42	53.80	1.23	1.97
Gef. } I . . . . .	54.96	55.43	1.71	2.80
Gef. } II . . . . .	54.88	55.34	1.67	—
EM (Mittel) . . . . .	+ 1.50	+ 1.59	+ 0.46	+ 0.83



Zu der bereits mitgeteilten Beobachtungsreihe ist die folgende hinzugekommen:

$$\text{II. } d_4^{17.3} = 1.0211. \quad - n_a = 1.53619, \quad n_D = 1.54148, \quad n_\beta = 1.55401, \quad n_\gamma = 1.56508 \text{ bei } 17.3^\circ.$$

<sup>1)</sup> A. a. O., S. 310.

<sup>2)</sup> A. a. O., S. 287.

	$M_a$	$M_D$	$M_3 - M_a$	$M_7 - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{15}Cl$   4	58.02	58.41	1.30	2.08
Gef. { I	59.40	59.86	1.62	2.53
II	59.44	59.93	1.64	2.64
EM (Mittel)	+ 1.40	+ 1.49	+ 0.33	+ 0.51 <sup>1)</sup>

In ihren physikalischen Eigenschaften stimmten die Präparate ziemlich überein; als Beispiel mögen die folgenden Daten dienen:

Sdp.<sub>18</sub> = 98°. —  $d_4^{22.8} = 1.0621$ ; daraus  $d_4^{20} = 1.064$ .

$n_a = 1.54485$ ,  $n_D = 1.55055$ ,  $n_\beta = 1.56513$ ,  $n_\gamma = 1.57825$  bei 22.8°.

	$M_a$	$M_D$	$M_3 - M_a$	$M_7 - M_a$
Ber. für $C_9H_9Cl$   4	44.22	44.56	1.09	1.74
Gef. . . . .	45.39	45.78	1.39	2.28
EM . . . . .	+ 1.17	+ 1.22	+ 0.30	+ 0.54

Der als Ausgangsmaterial dienende Hydratropaaldehyd,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$  war nach dem Verfahren von Claisen <sup>2)</sup> dargestellt worden. Zwei verschiedene Präparate lieferten folgende Werte:

I. Sdp.<sub>33</sub> = 112—114°. —  $d_4^{18.1} = 1.0025$ ; daraus  $d_4^{17.9} = 1.0027$ . —  $d_4^{20} = 1.001$ . (Claisen:  $d_4^{15} = 1.012$ ; daraus  $d_4^{20} = 1.007$ ).

$n_a = 1.51310$ ,  $n_D = 1.51762$ ,  $n_\beta = 1.52894$ ,  $n_\gamma = 1.53878$  bei 17.9°.

II. Sdp.<sub>14</sub> = 91—92°. (Claisen: Sdp.<sub>12</sub> = 89—91°). —  $d_4^{16.9} = 1.0042$ ; daraus  $d_4^{17.3} = 1.0039$ . —  $d_4^{20} = 1.002$ .

$n_a = 1.51326$ ,  $n_D = 1.51786$ ,  $n_\beta = 1.52897$ ,  $n_\gamma = 1.53877$  bei 17.3°.

	$M_a$	$M_D$	$M_3 - M_a$	$M_7 - M_a$
Ber. für $C_9H_{10}O$   4	39.89	40.17	0.92	1.48
Gef. { I	40.20	40.50	1.04	1.68
II	40.17	40.47	1.03	1.66
EM (Mittel)	+ 0.30	+ 0.32	+ 0.12	+ 0.19
EΣ "	+ 0.22	+ 0.24	+ 13 %	+ 13 %

### B. $\alpha$ -Chlor-styrole.

Die Darstellung reiner  $\alpha$ -Chlor-styrole bereitet Schwierigkeiten. Die Reaktionsfolge



sieht zwar auf dem Papier sehr einfach aus; jedoch werden die Endprodukte durch wasserhaltige Medien verhältnismäßig leicht teilweise in die ursprünglichen Ketone zurückverwandelt, so daß die Abspaltung von Salzsäure aus dem Dichlorid nicht zu gewaltsam vorgenommen

<sup>1)</sup> Die Darstellung von reinem  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlor-styrol aus Hydratropaaldehyd gelang trotz wiederholter Versuche und verschiedener Vorsichtsmaßregeln nicht, vielmehr enthielten die gewonnenen Produkte in der Regel zu wenig Chlor. (Gef. z. B. Cl 21.0. Ber. Cl 23.2.)

<sup>2)</sup> B. 38, 704 [1905].

werden darf. Andererseits bleibt bei zu vorsichtigem Arbeiten leicht ein Teil des Dichlorids unzersetzt; auch kann unverändertes Ausgangsmaterial dem Reaktionsprodukt beigemischt sein. Die anfangs gewonnenen Präparate erwiesen sich daher bei der Analyse sämtlich als unbrauchbar, und nicht besser erging es bei der Anwendung anderer Verfahren.

Schließlich gelang es indessen, nach der folgenden Arbeitsweise regelmäßig Präparate von genügender Reinheit zu erhalten.

Zu dem betreffenden Keton fügt man nach und nach die äquimolekulare Menge Phosphorpentachlorid hinzu, wobei man mit dem Zusetzen einer neuen Portion wartet, bis die vorhergehende völlig verschwunden ist; auch ist jede stärkere Erwärmung zu vermeiden. Das Gemisch befindet sich dabei in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühlrohr, das durch ein herabhängendes Chlorcalciumrohr verschlossen ist. Nach beendeter Reaktion destilliert man das Produkt im Vakuum, löst die zwischen 5—10 Graden übergegangene Hauptfraktion in Alkohol und läßt hierzu unter Kühlung alkoholische Kalilauge tropfen, die 2 Molgewichte Ätzkali, berechnet auf die angewandte Menge Keton, enthält. Nachdem das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hat, fügt man  $\frac{1}{2}$  Molgewicht salzsaures Hydroxylamin hinzu, um etwa noch vorhandenes oder neu entstandenes Keton zu binden. Dann filtriert man die ausgeschiedenen anorganischen Salze ab und dunstet den Alkohol in einem schwachen Vakuum unter Durchsaugen von trockner Luft bei einer Temperatur von 40—50° ab. Das zurückbleibende Öl wird in viel Wasser gegossen und in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung dann mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und gleichfalls in einem Strom trockner Luft bei etwa 40° verdampft. Zum Schluß wird das erhaltene Chlorid mehrfach im Vakuum rektifiziert.

Die Ausbeuten betragen mindestens die Hälfte des angewandten Ketons, waren in der Regel aber noch besser.

Die Präparate fielen nicht völlig gleichartig aus, wie kleine Schwankungen in den analytischen und optischen Werten bewiesen. Diese Abweichungen waren jedoch so gering, daß sie nicht ins Gewicht fallen konnten und die einzelnen Produkte zum mindesten als fast rein angesehen werden durften.

*$\alpha$ -Chlor-styrol*,  $C_6H_5.CCl:CH_2$ . 138.5.

Bei dem einen der beiden optisch untersuchten Präparate fiel die Chlorbestimmung etwas zu hoch, bei dem anderen ein wenig zu niedrig aus.

I. 0.5138 g Sbst.: 0.5493 g AgCl. — II. 0.3043 g Sbst.: 0.3088 g AgCl.  
 $C_8H_7Cl$ . Ber. Cl 25.6. Gef. Cl 26.4, 25.1.

I. a) Sdp.<sub>23</sub> = 83.5–84°. —  $d_4^{17.55} = 1.1016$ ; daraus  $d_4^{16.55} = 1.1024$ . —  $d_4^{20} = 1.100$ . —  $n_x = 1.55617$ ,  $n_D = 1.56226$ ,  $n_\beta = 1.57845$ ,  $n_\gamma = 1.59311$  bei 16.55°.

b)  $d_4^{17.75} = 1.1024$ ; daraus  $d_4^{17.0} = 1.1030$ . —  $d_4^{20} = 1.101$ . —  $n_x = 1.55581$ ,  $n_D = 1.56199$ ,  $n_\beta = 1.57814$ ,  $n_\gamma = 1.59267$  bei 17.0°.

II. Sdp.<sub>22</sub> = 86–88°. —  $d_4^{24.5} = 1.0984$ ; daraus  $d_4^{24.6} = 1.0983$ . —  $d_4^{20} = 1.102$ . —  $n_x = 1.55271$ ,  $n_D = 1.55898$ ,  $n_\beta = 1.57495$ ,  $n_\gamma = 1.58956$  bei 24.6°.

	$M_x$	$M_D$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_8H_7Cl \bar{4}$ . . .	39.63	39.94	1.02	1.62
Gef. { Ia . . . . .	40.39	40.76	1.33	2.19
Ib. . . . .	40.35	40.72	1.33	2.18
II. . . . .	40.34	40.71	1.33	2.19
EM (Mittel) . . . . .	+ 0.73	+ 0.79	+ 0.31	+ 0.57

*α-Chlor-β-methyl-styrol*,  $C_6H_5.CCl:CH.CH_3$ . 152.5.

Um nicht überflüssiges Zahlenmaterial zu geben, beschränke ich mich bei diesem und dem folgenden Körper auf die Wiedergabe derjenigen Bestimmungen, die sich auf die allerreinsten Präparate beziehen.

0.3424 g Sbst.: 0.8932 g  $CO_2$ , 0.1853 g  $H_2O$ . — 0.3174 g Sbst.: 0.2969 g AgCl.

$C_9H_9Cl$ . Ber. C 70.8, H 5.9, Cl 23.2.

Gef. » 71.2, » 6.1, » 23.1.

Sdp.<sub>9</sub> = 90.5°. —  $d_4^{14.8} = 1.0890$ ; daraus  $d_4^{14.55} = 1.0892$ . —  $d_4^{20} = 1.085$ . —  $n_x = 1.55753$ ,  $n_D = 1.56352$ ,  $n_\beta = 1.57913$ ,  $n_\gamma = 1.59334$  bei 14.55°.

Ber. für $C_9H_9Cl \bar{4}$ . . .	44.22	44.56	1.09	1.74
Gef. . . . .	45.09	45.51	1.45	2.38
EM . . . . .	+ 0.87	+ 0.95	+ 0.36	+ 0.64

*α-Chlor-β-äthyl-styrol*,  $C_6H_5.CCl:CH.CH_2.CH_3$ . 166.6.

0.3483 g Sbst.: 0.9148 g  $CO_2$ , 0.2048 g  $H_2O$ . — 0.2959 g Sbst.: 0.2585 g AgCl.

$C_{10}H_{11}Cl$ . Ber. C 72.1, H 6.6, Cl 21.3.

Gef. » 71.6, » 6.6, » 21.6.

Sdp.<sub>9</sub> = 102–102.5°. —  $d_4^{14.8} = 1.0604$ . —  $d_4^{20} = 1.056$ . —  $n_x = 1.54709$ ,  $n_D = 1.55277$ ,  $n_\beta = 1.56765$ ,  $n_\gamma = 1.58112$  bei 14.85°.

Ber. für $C_{10}H_{11}Cl \bar{4}$ . . .	48.82	49.18	1.16	1.85
Gef. . . . .	49.83	50.26	1.54	2.54
EM . . . . .	+ 1.01	+ 1.08	+ 0.38	+ 0.69

## C. Dichlor-Derivate.

Die Werte für die Dichten und Brechungsindices der folgenden Verbindungen sind fast ausnahmslos bereits veröffentlicht worden<sup>1)</sup>. Es ist daher nur noch nötig, die daraus berechneten Mol-Refraktionen und -Dispersionen hier zusammenzustellen, da sie die Grundlage für die im theoretischen Teil besprochenen  $E_{\Sigma}$ -Werte bilden.

**1<sup>2,2</sup>-Dichloräthyl-4-methyl-benzol**,  $\text{CH}_3 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . 189.0.

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta} - M_{\alpha}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2 \left  \frac{3}{3} \right.$ . . . . .	49.56	49.90	1.08	1.73
I. . . . .	50.24	50.58	1.24	2.01
Gef. { II. . . . .	50.15	50.49	1.24	1.99
III. . . . .	50.10	50.45	1.23	—
IV. . . . .	50.12	50.46	1.22	1.98
V. . . . .	50.11	50.46	1.24	2.00
EM (Mittel) . . . . .	+ 0.58	+ 0.59	+ 0.15	+ 0.26

**1<sup>2,2</sup>-Dichlorisopropyl-4-methyl-benzol**,  $\text{CH}_3 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{CHCl}_2 \\ \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ . 203.0.

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta} - M_{\alpha}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2 \left  \frac{3}{3} \right.$ . . . . .	54.16	54.51	1.15	1.85
I. . . . .	54.47	54.83	1.29	2.06
Gef. { II. . . . .	54.62	55.00	1.29	2.11
III. . . . .	54.58	54.95	1.29	2.10
EM (Mittel) . . . . .	+ 0.40	+ 0.42	+ 0.14	+ 0.24

**1<sup>2,2</sup>-Dichloräthyl-2.4-dimethyl-benzol**,  $\text{CH}_3 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . 203.0.

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta} - M_{\alpha}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2 \left  \frac{3}{3} \right.$ . . . . .	54.16	54.51	1.15	1.85
I. . . . .	54.62	54.99	1.34	—
Gef. { II. . . . .	54.59	54.97	1.33	2.15
III. . . . .	54.84	55.21	1.32	2.15
EM (Mittel) . . . . .	+ 0.52	+ 0.55	+ 0.18	+ 0.30

**1<sup>2,2</sup>-Dichlorisopropyl-2.4-dimethyl-benzol**,  $\text{CH}_3 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{CHCl}_2 \\ \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ . 217.0.

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta} - M_{\alpha}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2 \left  \frac{3}{3} \right.$ . . . . .	58.76	59.13	1.22	1.96
I. . . . .	58.85	59.27	1.40	—
Gef. { II. . . . .	58.94	59.35	1.39	2.23
III. . . . .	59.19	59.59	1.39	2.26
IV. . . . .	59.22	59.66	1.38	2.25
EM (Mittel) . . . . .	+ 0.29	+ 0.34	+ 0.17	+ 0.29

<sup>1)</sup> A. 352, 279 [1907]; B. 44, 597 [1911].

*1<sup>2,2</sup>-Dichloräthyl-3,4-dimethyl-benzol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . 203.0.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$   3 . . .	54.16	54.51	1.15	1.85
Gef. . . . .	55.05	55.44	1.34	2.18
EM . . . . .	+ 0.89	+ 0.93	+ 0.19	+ 0.33

*1<sup>2,2</sup>-Dichlorisopropyl-3,4-dimethyl-benzol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . 217.0.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$   3 . . .	58.76	59.13	1.22	1.96
Gef. . . . .	59.44	59.85	1.37	2.24
EM . . . . .	+ 0.68	+ 0.72	+ 0.15	+ 0.28

*1<sup>2,2</sup>-Dichloräthyl-2,4,5-trimethyl-benzol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . 217.0.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$   3 . . .	58.76	59.13	1.22	1.96
Gef. } I. . . . .	59.83	60.25	1.45	2.35
Gef. } II. . . . .	59.76	60.17	1.47	2.39 <sup>1)</sup>
EM (Mittel) . . . . .	+ 1.04	+ 1.08	+ 0.24	+ 0.41

*1<sup>2,2</sup>-Dichlorisopropyl-2,4,5-trimethyl-benzol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . 231.0.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$   3 . . .	63.36	63.75	1.29	2.07
Gef. . . . .	63.74	64.16	1.50	2.42
EM . . . . .	+ 0.38	+ 0.41	+ 0.21	+ 0.35

#### D. $\beta$ -Brom-styrol.

Es wurde eine größere Anzahl von Präparaten dargestellt, indem man reines Zimtsäure-dibromid teils durch Kochen mit Wasser,

<sup>1)</sup> Da die aus den früheren Beobachtungen berechneten Mol-Refraktionen reichlich hoch erschienen, wurde das Präparat, das zu den damaligen Bestimmungen gedient hatte, frisch destilliert und nochmals untersucht. Gefunden wurden:

$\text{Sdp.}_{13} = 143 - 145^\circ$ . —  $d_4^{15.8} = 1.1374$ ; daraus  $d_4^{15.7} = 1.1375$ . —  $n_\alpha = 1.53895$ ,  $n_D = 1.54346$ ,  $n_\beta = 1.55501$ ,  $n_\gamma = 1.56513$  bei  $15.7^\circ$ .

Daraus ergeben sich die unter II verzeichneten Werte, die die früheren bestätigen.

teils durch Erwärmen mit Sodalösung, teils durch Erhitzen mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung zersetzte. Sämtliche Produkte siedeten unscharf und konnten durch fraktionierte Destillation im Vakuum in Bestandteile zerlegt werden, die bei verschiedenen Temperaturen erstarrten. Da als indifferente Beimengungen Phenyl-acetaldehyd und Acetophenon in Frage kommen konnten, ließ man die Rohprodukte 24 Stunden mit Semicarbazidlösung stehen, reinigte sie dann in üblicher Weise und rektifizierte sie abermals. So wurden zwar wesentlich konstanter siedende Produkte gewonnen, doch wichen die Siedepunkte der einzelnen Präparate immer noch etwas von einander ab, denn sie schwankten zwischen 98° und 104° unter 15 mm Druck. Als wahrscheinlichster Wert kann  $\text{Sdp}_{.15} = 101^\circ$  angenommen werden,  $n_{\text{ef}}^1)$  fand  $\text{Sdp}_{.20} = 108^\circ$  und  $\text{Sdp}_{.36} = 122^\circ$ .

Daß keines dieser Präparate den von Fittig und Binder<sup>2)</sup> beobachteten Schmp. + 7° besaß, wurde bereits früher erwähnt.

Optisch untersucht wurden einige in der angegebenen Weise gereinigte Produkte von denen I als Beispiel dienen möge. Die unter II gegebenen Werte wurden an einem Präparat erhalten, das die höchstschmelzenden, auf eiskaltem Ton von anhaftendem Öl befreiten Anteile eines derartigen Produktes darstellte.

I.  $\text{Sdp}_{.13} = 97^\circ$ . —  $d_4^{17.3} = 1.4254$ ; daraus  $d_4^{17.1} = 1.4256$ . —  $d_4^{20} = 1.422^3)$ . —  $n_c = 1.60133$ ,  $n_D = 1.60909$ ,  $n_\beta = 1.62989$ ,  $n_\gamma = 1.64935$  bei 17.1°.

II.  $\text{Sdp}_{.16} = 103^\circ$ . —  $d_4^{14.5} = 1.4289$ . —  $d_4^{20} = 1.422$ . —  $n_c = 1.60330$ ,  $n_D = 1.61123$ ,  $n_\beta = 1.63208$ ,  $n_\gamma = 1.65186$  bei 14.5°.

	$M_c$	$M_D$	$M_\beta - M_c$	$M_\gamma - M_c$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}$ $\overline{14}$ . . . . .	42.50	42.84	1.12	1.79
Gef. { I. . . . .	43.99	44.45	1.68	2.79
II. . . . .	44.01	44.48	1.68	2.81
EM (Mittel) . . . . .	+ 1.50	+ 1.63	+ 0.56	+ 1.01
EΣ ( » ) . . . . .	+ 0.82	+ 0.89	+ 50%	+ 57%

Allozimtsäure-dibromid<sup>4)</sup> wurde nach der Vorschrift von Liebermann<sup>5)</sup> dargestellt und darauf durch gelindes Erwärmen mit überschüssiger Sodalösung in  $\beta$ -Brom-styrol verwandelt. Die Substanz siedete unter einem Druck von 14 mm konstant bei 100–101°.

<sup>1)</sup> A. 308, 267 [1899].

<sup>2)</sup> A. 195, 142 [1879].

<sup>3)</sup> Nach besonderen Versuchen ändert sich die Dichte des Körpers um 0.0012 für 1°.

<sup>4)</sup> Für gütige Überlassung von allozimtsäurem Anilin sage ich Hrn. C. Liebermann verbindlichsten Dank.

<sup>5)</sup> B. 27, 2039 [1894].

erstarrte völlig in einer Kältemischung und schmolz bei 7°. Es wurden zwei Reihen von Bestimmungen ausgeführt; vor der zweiten war das Präparat frisch destilliert worden.

I.  $d_4^{16.4} = 1.4225$ ; daraus  $d_4^{16.2} = 1.4227$ . —  $d_4^{20} = 1.418$ . —  $n_D = 1.60231$ ,  $n_D = 1.61026$ ,  $n_B = 1.63112$ ,  $n_\gamma = 1.64960$  bei 16.2°.

II.  $d_4^{15.7} = 1.4213$ ; daraus  $d_4^{16.6} = 1.4202$ . —  $d_4^{20} = 1.416$ . —  $n_D = 1.60119$ ,  $n_D = 1.60909$ ,  $n_B = 1.63007$  bei 16.6.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_7Br \frac{1}{4}$ . . . . .	42.50	42.84	1.12	1.79
Gef. { I. . . . .	44.14	44.61	1.69	2.75
II. . . . .	44.15	44.61	1.70	—
EM (Mittel) . . . . .	+ 1.65	+ 1.77	+ 0.58	+ 0.96
EΣ ( • ) . . . . .	+ 0.90	+ 0.97	+ 52%	+ 54%

Die Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeit der aus den isomeren Bromiden gewonnenen Präparate von  $\beta$ -Brom-styrol konnten nur mit sehr kleinen Mengen — ungefähr je 0.3 g — angestellt werden, da nur wenig Substanz aus Allozimtsäure-dibromid zur Verfügung stand. Ungefähr gleiche Mengen der verschiedenen Proben erhitzte man in dem gleichen Bade neben einander mit 3 Molgewichten Atznatron in 10-prozentiger alkoholischer Lösung und bestimmte darauf den abgespaltenen Bromwasserstoff durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat. Bei dem ersten Versuch wurde 1 Stunde auf 160° erhitzt, bei dem zweiten 2  $\frac{1}{2}$  Stunden auf 110° und dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 140°.

Es waren zersetzt von dem  $\beta$ -Brom-styrol aus

	Zimtsäure-dibromid.	Allozimtsäure-dibromid.
I. . . . .	11 %	9 %
II. . . . . a) 16.7 %    b) 17.5 %		13.4 %

Die Differenzen liegen zwar nach derselben Seite, sind aber so gering, daß sie nicht auf eine Verschiedenheit der beiden Präparate hindeuten, sondern eher auf den ungleichen Reinheitsgrad der Produkte zurückzuführen sind.

### E. Crotonsäure-Derivate.

*Crotonsäure-äthylester*,  $CH_3.CH:CH.CO_2C_2H_5$ . 114.1.

Crotonsäure wurde durch 2-stündige Digestion mit absolutem Alkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure verestert, das Reaktionsprodukt in üblicher Weise isoliert, von Säure befreit, getrocknet und darauf sofort im Vakuum destilliert und untersucht (I). Nach abermaliger Destillation im Vakuum wurde eine zweite Reihe von Beobachtungen ausgeführt (II).

I. Sdp.<sub>21</sub> = 48–50°. —  $d_4^{15.0} = 0.9223$ . —  $d_4^{20} = 0.918$ . —  $n_c = 1.42378$ ,  $n_D = 1.42675$ ,  $n_\beta = 1.43448$ ,  $n_\gamma = 1.44113$  bei 15°.

II. Sdp.<sub>17</sub> = 45°. —  $d_4^{14.8} = 0.9239$ ; daraus  $d_4^{14.4} = 0.9242$ . —  $d_4^{20} = 0.920$ . — (Brühl<sup>1)</sup>:  $d_4^{20} = 0.919, 0.924, 0.920$ . —  $n_c = 1.42447$ ,  $n_D = 1.42745$ ,  $n_\beta = 1.43517$ ,  $n_\gamma = 1.44191$  bei 14.4°.

	$M_c$	$M_D$	$M_\beta - M_c$	$M_\gamma - M_c$
Ber. für $C_6H_{10}O''O^C =$	30.92	31.09	0.58	0.93
Gef. { I. . . . .	31.55	31.75	0.69	1.12
II. . . . .	31.53	37.73	0.70	1.13
EM (Mittel) . . . . .	+ 0.62	+ 0.65	+ 0.12	+ 0.20

$\alpha$ -Chlor-crotonsäure-methylester,  $CH_3.CH:C(Cl).CO_2CH_2$ . 134.5.

Eine Lösung von reiner käuflicher  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure in Methylalkohol wurde bei Zimmertemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt, das Gemisch darauf einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und der Ester alsdann in der üblichen Weise abgeschieden und gereinigt.

Sdp. = 161–162°. — Kahlbaum<sup>2)</sup>: Sdp. = 160.8°, Eisenlohr<sup>3)</sup>: Sdp.<sub>762</sub> = 161.5–161.7° —  $d_4^{28.7} = 1.1570$ ; daraus  $d_4^{23.1} = 1.1575$ . —  $d_4^{20} = 1.160$ ; Eisenlohr: 1.157. —  $n_c = 1.45357$ ,  $n_1 = 1.45689$ ,  $n_\beta = 1.46516$ ,  $n_\gamma = 1.47243$  bei 23.1°.

	$M_c$	$M_D$	$M_\beta - M_c$	$M_\gamma - M_c$
Ber. für $C_5H_7O''O^C(Cl) =$	31.16	31.34	0.60	0.95
Gef. . . . .	31.44	31.64	0.69	1.12
EM . . . . .	+ 0.28	+ 0.30	+ 0.09	+ 0.17

$\alpha$ -Chlor-crotonsäure-äthylester,  $CH_3.CH:C(Cl).CO_2C_2H_5$ . 148.5.

Analog wie der Methylester dargestellt.

Sdp.<sub>14</sub> = 72°; Eisenlohr (a. a. O.): Sdp. = 175–175.5°. —  $d_4^{20.3} = 1.1084$ ; daraus  $d_4^{20.1} = 1.1086$ . —  $d_4^{20} = 1.109$ ; Eisenlohr: 1.113. —  $n_c = 1.44985$ ,  $n_D = 1.45303$ ,  $n_\beta = 1.46099$ ,  $n_\gamma = 1.46778$  bei 20.1°.

	$M_c$	$M_D$	$M_\beta - M_c$	$M_\gamma - M_c$
Ber. für $C_6H_9O''O^C(Cl) =$	35.76	35.96	0.67	1.06
Gef. . . . .	35.99	36.21	0.77	1.23
EM . . . . .	+ 0.23	+ 0.25	+ 0.10	+ 0.17

$\beta$ -Chlor-crotonsäure-methylester,  $CH_3.CCl:CH.CO_2CH_3$ . 134.5.

Aus der Säure, die nach der Vorschrift von Michael und Schulthess<sup>4)</sup> gewonnen worden war, wurde der Ester ebenso wie die analogen Verbindungen dargestellt.

<sup>1)</sup> A. 235, 8 [1886]; B. 14, 2797 [1881]; J. pr. [2] 50, 154 [1894].

<sup>2)</sup> B. 12, 344 [1879].      <sup>3)</sup> B. 44, 3208 [1911].

<sup>4)</sup> J. pr. [2] 46, 236 [1892].

Sdp.<sub>14</sub> = 64–67°. —  $d_4^{22.3} = 1.1555$ ; daraus  $d_4^{21.4} = 1.1564$ . —  $d_4^{20} = 1.157$ .  
 —  $n_\alpha = 1.45905$ ,  $n_D = 1.46275$ ,  $n_\beta = 1.47166$ ,  $n_\gamma = 1.47959$  bei 21.4°.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_7O''O'Cl$   .	31.16	31.34	0.60	0.95
Gef. . . . .	31.80	32.02	0.75	1.22
EM . . . . .	+ 0.64	+ 0.68	+ 0.15	+ 0.27

*$\beta$ -Chlor-crotonsäure-äthylester*,  $CH_3.CCl:CH.CO_2C_2H_5$ . 148.5.

Analog wie der Methyl ester dargestellt.

Sdp.<sub>14</sub> = 76–77°; Autenrieth<sup>1)</sup>: Sdp. = 179–180°. —  $d_4^{19.9} = 1.1062$ ;  
 daraus  $d_4^{19.6} = 1.1064$ . —  $d_4^{20} = 1.106$ . —  $n_\alpha = 1.45550$ ,  $n_D = 1.45888$ ,  $n_\beta = 1.46754$ ,  $n_\gamma = 1.47498$  bei 19.6°.

Ber. für $C_6H_9O''O'Cl$   .	35.76	35.96	0.67	1.06
Gef. . . . .	36.45	36.68	0.83	1.34
EM . . . . .	+ 0.69	+ 0.72	+ 0.16	+ 0.28

*$\beta$ -Chlor-isocrotonsäure*,  $CH_3.CCl:CH.CO_2H$ . 120.5.

Auch diese Säure wurde nach den Angaben von Michael und Schulthess (a. a. O.) dargestellt und schmolz, wie angegeben, bei 61°.

$d_4^{69.2} = 1.1969$ ; daraus  $d_4^{66.0} = 1.1995$ . —  $n_\alpha = 1.46625$ ,  $n_D = 1.47039$ ,  
 $n_\beta = 1.48156$ ,  $n_\gamma = 1.49094$  bei 66.0°.

Ber. für $C_4H_5O''O'Cl$   .	26.44	26.61	0.52	0.83
Gef. . . . .	27.84	28.05	0.78	1.25
EM . . . . .	+ 1.40	+ 1.44	+ 0.26	+ 0.42

*$\beta$ -Chlor-isocrotonsäure-methylester*,  $CH_3.CCl:CH.CO_2CH_3$ . 134.5.

Aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure dargestellt.

Sdp.<sub>13</sub> = 42–43°; Frölich<sup>2)</sup>: Sdp. = 142.4°. —  $d_4^{18.8} = 1.1362$ ; daraus  
 $d_4^{18.9} = 1.1361$ . —  $d_4^{20} = 1.135$ ; Frölich: 1.138. —  $n_\alpha = 1.45355$ ,  $n_D = 1.45733$ ,  
 $n_\beta = 1.46650$ ,  $n_\gamma = 1.47472$  bei 18.9°.

Ber. für $C_5H_7O''O'Cl$   .	31.16	31.34	0.60	0.95
Gef. . . . .	32.03	32.26	0.79	1.28
EM . . . . .	+ 0.87	+ 0.92	+ 0.19	+ 0.33

*$\beta$ -Chlor-isocrotonsäure-äthylester*,  $CH_3.CCl:CH.CO_2C_2H_5$ . 148.5.

Analog wie der Methyl ester dargestellt.

Sdp.<sub>13</sub> = 56–57°; unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper bei etwa 160°<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 29, 1655 [1896].

<sup>2)</sup> Z. 1869, 274.

<sup>3)</sup> Mittel aus den Angaben verschiedener Forscher.

$d_4^{17.4} = 1.0898$ ; daraus  $d_4^{17.7} = 1.0896$ . —  $d_4^{20} = 1.088$ ; Eisenlohr (a. O.): 1.091. —  $n_c = 1.45119$ ,  $n_D = 1.45457$ ,  $n_z = 1.46951$ ,  $n_\gamma = 1.47137$  bei 17.7°.

	$M_c$	$M_D$	$M_z - M_c$	$M_\gamma - M_c$
Ber. für $C_6H_9O''O'Cl$ . . . . .	35.76	35.96	0.67	1.06
Gef. . . . .	36.70	36.96	0.87	1.42
EM . . . . .	+ 0.94	+ 1.00	+ 0.20	+ 0.36

Greifswald, Chemisches Institut.

### 361. Walter Schrauth und Walter Schoeller: Über den Einfluß einer kernsubstituierender Alkylgruppe auf die Mercurierbarkeit des Anilins und seiner Stickstoffsubstitutionsprodukte.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1912.)

Vor längerer Zeit haben wir gemeinsam mit Goldacker durch die Mercurierung der  $\alpha$ -Anilino-fettsäureester bewiesen, das die Basizität eines im Benzolkern gebundenen Stickstoffrestes für die Leichtigkeit und den Grad der Mercurierbarkeit von weitgehender Bedeutung ist<sup>1)</sup>. Es war nun interessant zu prüfen, ob und in welcher Weise der Eintritt basischer Substituenten in den Kern eines aromatischen Amins dessen Fähigkeit, Quecksilber aufzunehmen, beeinflusst und weiterhin, ob die Stellung dieser Substituenten in Bezug auf die Aminogruppe von Bedeutung ist.

Für die Entscheidung dieser Frage schien uns als schwach basischer Substituent das Alkyl wiederum am geeignetsten, und so haben wir zunächst die Toluidine und, um die bisher gefundenen Gesetzmäßigkeiten durch eine Reihe neuer Beispiele zu belegen, auch einige ihrer Stickstoffsubstitutionsprodukte auf ihre Mercurierbarkeit hin geprüft. Von anderer Seite lag hier nur eine Einzelbeobachtung hinsichtlich des *p*-Toluidins vor, dessen Mono-acetatquecksilber-derivat von Pesci<sup>2)</sup> dargestellt und von Dimroth<sup>3)</sup> als kernsubstituiert erkannt wurde. Im Laufe der Untersuchungen hat sich nun das Folgende ergeben:

Das *o*-Toluidin liefert bereits bei der Einwirkung gleicher Moleküle Aminbase und Quecksilberacetat neben nur etwa 15% eines

<sup>1)</sup> B. 44, 1300 [1911].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 17, 281 [1898].

<sup>3)</sup> B. 35, 2037 [1902].