

optisch sehr stark verändert werden, aber nur deshalb, weil sie sich hierbei in Form von Chloroform-Solvaten zu den meist gelben Haloidsalzen isomerisieren, ebenso wie z. B. die in wäßriger Lösung als echte Säuren vorhandenen Säuren durch Übergang in ätherische Lösung dann optisch verändert werden, wenn sie hierbei in Form von Ätheraten in Pseudosäuren übergehen. Auch hier gilt also: Anscheinend indifferenten Lösungsmittel können durch Umlagerung sehr starke optische Veränderungen hervorbringen, ionisierend wirkende Lösungsmittel bringen dagegen in dieser Eigenschaft überhaupt keine optischen Veränderungen hervor. — Ebensowenig nimmt auch hier die Lichtabsorption mit Zunahme der Valenz-Zersplitterung zu — im Gegenteil. Denn, um dies nur bei den einfachsten Repräsentanten zu zeigen, so ist bei den echten peralkylierten Oniumjodiden, wie $\left[\begin{smallmatrix} R & N & R \\ R & & R \end{smallmatrix} \right] J$, die Affinität oder Valenz des ionogen gebundenen Jodatoms sicher auf mehrere andere Atome verteilt, also mehr zersplittert, als bei den isomeren Pseudojodiden $R_4 \equiv N - J$ mit direkter Bindung desselben Jodatoms an den fünfwertigen Stickstoff. Dennoch absorbieren aber die einfachsten echten Oniumjodide ebenso wie ihre komplizierteren Abkömmlinge stets weniger stark, als die isomeren Pseudojodide — ähnlich wie auch die echten Carbonsäuren, $R \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} \{ H$, trotz stärkerer Valenz-Zersplitterung stets weniger stark absorbieren als die Pseudocarbonsäuren, $R \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$.

173. A. Hantzsch: Notiz zur Isomerie der 2-Benzoylbenzoessäureester.

(Eingegangen am 25. Juni 1919.)

Wie ich erst vor kurzem bemerkt habe, hat Hr. T. C. Mc. Mullon¹⁾ die Existenz der zwei isomeren 2-Benzoylbenzoessäureester deshalb in Abrede stellen wollen, weil er den dem normalen Ester isomeren Pseudoester $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(OCH_3) \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} \rightarrow O$ nach den Angaben von Hans Meyer²⁾ nicht erhalten konnte, obwohl er von letzterem ausführlich charakterisiert worden ist. Da ich denselben Pseudoester in einer mit Hrn. Dr. W. Schwiete³⁾ ausgeführten, aber von Hrn. Mc. Mullon übersehenen Arbeit ohne Schwierigkeit zum Zwecke einer optischen Untersuchung dargestellt, also die Resultate seines Entdeckers, wie zu

¹⁾ Am. Soc. 38, 1228 [1916] (C. 1917, I 409).

²⁾ M. 25, 475 [1904]. ³⁾ B. 49, 215 [1916].

erwarten, durchaus bestätigt habe, empfinde ich es als eine Pflicht, ausdrücklich zu erklären, daß aus der Behauptung Mc. Mullons, den fraglichen Ester »in keinem Falle« erhalten zu haben, nicht die Unrichtigkeit der Angaben Hans Meyers gefolgert werden darf, sondern der entgegengesetzte Schluß gezogen werden muß.

**174. Jenő Tausz und Nikolaus von Putnoky¹⁾:
Über die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen mittels
Palladiumschwarzes.**

(Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingegangen am 26. Mai 1919.)

N. Zelinsky²⁾ zeigte, daß die Hexamethylene bei 300° durch die dehydrierende Wirkung von Palladiumschwarz quantitativ in Benzol-Kohlenwasserstoffe überführt werden, ohne daß dabei weitere Zersetzungen auftreten. Nach seinen Beobachtungen werden unter den gleichen Bedingungen Hexan und die Pentamethylene nicht dehydriert. Ferner gelang es Zelinsky³⁾, in Gemischen von Hexamethylenen und Pentamethylenen die ersteren quantitativ in Benzol-Kohlenwasserstoffe überzuführen.

Im Hinblick auf das bisher ungelöste Problem der Trennung der Cyclohexane von den Alkanen war es wichtig zu erfahren, ob die Dehydrierung nach Zelinsky auch in Gemischen mit Paraffin-Kohlenwasserstoffen durchführbar ist. Nach Zelinskys Arbeiten konnte es wahrscheinlich sein, daß die Methode zur quantitativen Bestimmung der Cyclohexane ohne weiteres brauchbar sei, weil ja nach seinem Befunde Hexan nicht dehydriert wird.

Wir prüften die Versuche Zelinskys zunächst nach und konnten seine Angabe, daß reines Cyclohexan, sowie Methyl- und Dimethylcyclohexan von nach seiner Methode dargestelltem Palladiumschwarz quantitativ zu den entsprechenden Benzol-Kohlenwasserstoffen dehydriert werden, durchaus bestätigen.

Sollte nun zu einer Trennung von Cyclohexanen und Hexanen geschritten werden, so war bei einer Dehydrierung eines Gemisches von z. B. Cyclohexan und Hexan zu erwarten, daß, entsprechend Zelinskys Angaben, das Cyclohexan quantitativ in Benzol umgewandelt, Hexan dagegen nicht angegriffen wurde, dann durch Messung

¹⁾ Gestorben im Oktober 1918 in Budapest, infolge einer Erkrankung, die er sich als Artillerie-Oberleutnant im Felde zugezogen hatte.

²⁾ B. 44, 3121 [1911]. ³⁾ B. 45, 3678 [1912].