

läßt sich sowohl als Chloroplatinat als auch als Pikrat rein darstellen. In ersterem Falle muß man zuerst das schwer lösliche Methylamin-Chloroplatinat entfernen und behält die anderen Nebenprodukte (Methyl-biguanid und Guanidin) in der letzten Mutterlauge, im zweiten Falle trennt man zuerst die schwer löslichen Pikrate von Methyl-biguanid und Guanidin ab und läßt das Methylamin in der Mutterlauge. Es lassen sich aber nun auch die Schmelzpunkts-Divergenzen von Werner-Bell und die Analyse von Kapeller erklären:

Werner-Bells Angabe: das Methyl-guanidin-Pikrat ist blaßgelb, von kugelförmiger Gestalt und zersetzt sich bei 285°, ohne zu schmelzen, bezieht sich auf die schwer löslichen Pikrate 1 und 2 und nicht auf das wirkliche, leichter lösliche Methyl-guanidin-Pikrat, desgleichen die Analysen-Ergebnisse von Kapeller.

### 379. K. v. Auwers: Vermischte spektrochemische Beobachtungen.

(Eingegangen am 15. August 1927.)

Aus der Fülle spektrochemischen Materials, das sich im Laufe der Jahre aus verschiedenen Anlässen angesammelt hat, veröffentliche ich im Folgenden einen Teil. Einige Untersuchungen beschäftigten sich mit Fragen der Strukturchemie und lassen den Nutzen, aber zugleich auch die Grenzen der Spektrochemie auf diesem Gebiet erkennen. Andere dienen zur Feststellung der spektrochemischen „Normalwerte“ bestimmter Verbindungs-Typen; wieder andere zur Ergänzung und Kontrolle früherer Beobachtungen oder zur Nachprüfung auffallender Literatur-Angaben.

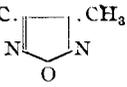
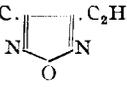
Was den letzten Punkt betrifft, so ist eine kurze Bemerkung vielleicht nicht überflüssig. Nur selten findet man heute in der Literatur eine Schmelzpunkts- oder Siedepunkts-Angabe, deren Unrichtigkeit ohne weiteres ersichtlich ist, weil für die Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit der Höhe eines Schmelz- oder Siedepunktes ein gewisses Gefühl vorhanden zu sein pflegt. Bei den weit später in die Wissenschaft eingeführten und sich erst allmählich einbürgernden optischen Daten sind wir noch nicht so weit, und so kommt es, daß manche Zahl veröffentlicht wird, die im Widerspruch zu spektrochemischen Regeln steht. Nur in wenigen Fällen pflegt es sich um wirkliche Ausnahmen zu handeln; meist beruhen jene Zahlen auf fehlerhaften Bestimmungen oder mangelhafter Beschaffenheit der Präparate. Schärfere Selbstkontrolle wäre hier erwünscht, damit nicht durch unrichtige Daten ein falsches Bild von der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der spektrochemischen Methode, im besonderen für die Zwecke der Konstitutions-Ermittelung, hervorgerufen wird.

Der Anteil meiner verschiedenen Mitarbeiter an diesen Untersuchungen ist aus den Tabellen am Schluß dieser Arbeit zu ersehen. Besonders verdient gemacht hat sich Hr. Dr. Heimke, der nicht nur zahlreiche Beobachtungen ausgeführt, sondern auch einen Teil der erforderlichen Substanzen dargestellt hat. Ihm und den anderen Herren sage ich für ihre wertvolle Unterstützung besten Dank. Desgleichen danke ich verbindlichst den HHrn. W. Borsche,

K. Fleischer, C. Weygand, sowie den Elberfelder Farbenfabriken und der Firma Schimmel & Co., die einzelne Präparate zur Verfügung stellten.

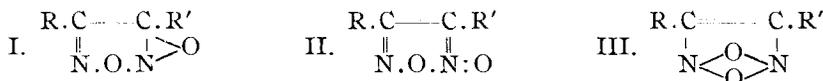
Furazane und Furoxane.

Von Furazanen hat Brühl das Dimethyl- und Methyl-äthyl-derivat untersucht. Erstere Verbindung wurde zur Kontrolle nochmals im hiesigen Institut untersucht.

Formel	t (°)	Sdp. (°)	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	EΣ <sub>α</sub>	EΣ <sub>D</sub>	E(Σβ·Σ <sub>α</sub> )	E(Σγ·Σ <sub>α</sub> )
$\text{H}_3\text{C}$  $\text{CH}_3$	18.9	156	1.049	1.427	-1.70	-1.75	-29 %	-38 % <sup>1)</sup>
	14.4	158	1.047	1.426	-1.72	-1.77	-28 %	—
$\text{H}_3\text{C}$  $\text{C}_2\text{H}_5$	18.8	170.5	1.017	1.432	-1.52	-1.55	-25 %	-24 % <sup>1)</sup>

Die Furazane entsprechen in ihrem Bau den Isoxazolen, denn man kann sie sich aus diesen durch Austausch einer CH-Gruppe des Kerns durch ein Stickstoffatom entstanden denken. Diese Analogie kommt auch im spektrochemischen Verhalten zum Ausdruck, denn die ungewöhnlich starken Depressionen, durch die sich die Isoxazole auszeichnen<sup>2)</sup>, kehren bei den Furazanen in womöglich noch verstärktem Maße wieder. Beide Körpergruppen sind mithin in optischer Beziehung echte aromatische Heterocyclusene; daß sie auch in ihrem chemischen Verhalten verwandte Züge aufweisen, ist bekannt.

Während über die Struktur der Furazane kein Zweifel besteht, gehen die Ansichten über die Konstitution der Furoxane auseinander. In Betracht kommen für sie zur Zeit folgende Symbole:



Als Vertreter dieser Verbindungen wurde das Dimethyl-furoxan untersucht. Aus den Mittelwerten zweier vorzüglich übereinstimmender Bestimmungsreihen berechnen sich für die verschiedenen möglichen Formeln folgende EΣ-Werte:

Ber. für	EΣ <sub>α</sub>	EΣ <sub>D</sub>	E(Σβ—Σ <sub>α</sub> )	E(Σγ—Σ <sub>α</sub> )
Schema I .....	+ 1.49	+ 1.55	+ 42 %	+ 50 %
„ II .....	- 0.25	- 0.24	+ 11 %	+ 17 %
„ III .....	+ 1.37	+ 1.41	+ 34 %	+ 41 %

Aus diesen Zahlen kann man zunächst den Schluß ziehen, daß nach dem optischen Verhalten der Substanz eine Formel nach Schema I für sie nicht in Betracht kommt. Allerdings würde ein derartig gebauter Körper nicht die tiefen Depressionen der Stammsubstanz, des Dimethyl-furazans, aufweisen, denn durch die Anlagerung des Sauerstoffatoms in der ange-

<sup>1)</sup> Brühl, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 388f. [1897], **79**, 47f. [1912].

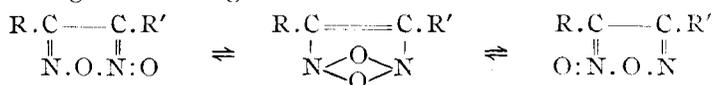
<sup>2)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **122**, 226f. [1926].

nommenen Weise würde das, jene Depressionen bedingende, charakteristische System von 2 Doppelbindungen im Fünfring zerstört werden. Ungefähr normale spektrochemische Konstanten oder auch mäßige Exaltationen wären verständlich; die tatsächlich für jene Formel sich ergebenden, sehr beträchtlichen Überschüsse im Brechungs- und Zerstreungsvermögen sind aber nach allen bisherigen Erfahrungen mit ihr nicht vereinbar, denn einem aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Dreiring kann man nicht eine solche exaltierende Wirkung zuschreiben. Es darf in dieser Hinsicht auf die früheren Ausführungen verwiesen werden<sup>3)</sup>.

Gegen das mit dem ersten nahe verwandte Schema II sind dagegen vom spektrochemischen Standpunkt aus keine Einwendungen zu erheben. Der Zutritt von Sauerstoff an das eine Stickstoffatom hebt, ähnlich wie störende Substituenten, den ursprünglich im Molekül vorhandenen Gleichgewichtszustand auf und bringt dadurch die Depressionen im Brechungsvermögen fast zum Verschwinden. Daß sich die Depressionen der Dispersion sogar in kleine Überschüsse verwandeln, steht gleichfalls völlig im Einklang mit anderen Beobachtungen an Heterocyclenen, beispielsweise an den Pyrazolen<sup>4)</sup>. Andererseits kann nicht behauptet werden, daß gerade die gefundenen  $E\Sigma$ -Werte für ein Dimethyl-furoxan nach Schema II zu erwarten gewesen wären, da eine genaue Voraussage für ein so eigenartiges System nicht möglich ist.

Ähnlich liegen die Dinge hinsichtlich des Symbols III. Depressionen werden einem derartigen Körper nicht zukommen, vielmehr wird er aller Voraussicht nach Exaltationen aufweisen, denn an den doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen seines Moleküls haften Stickstoffatome, deren unverbrauchte Valenzen mit der Doppelbindung ein konjugiertes System bilden können. Daß Verbindungen mit solchen Atomgruppierungen tatsächlich ein abnormes spektrochemisches Verhalten zeigen, soll demnächst an anderer Stelle dargelegt werden. Die Höhe der vorauszusehenden Exaltationen bleibt begreiflicherweise wieder ungewiß, da sie sich mangels zutreffender Analogien nicht zahlenmäßig vorausberechnen lassen.

Die spektrochemischen Beobachtungen schließen also Schema I für die Furoxane aus, lassen aber die Wahl zwischen II und III offen. Ebensowenig läßt sich zur Zeit auf Grund der chemischen Tatsachen eine bestimmte Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln treffen. Denn während frühere Versuche englischer Forscher<sup>5)</sup> zu Gunsten des symmetrischen Symbols sprechen, und vor kurzem aus anderem Grunde auch Kinney und Harwood<sup>5a)</sup> für diese Formel eingetreten sind, haben auf der anderen Seite Meisenheimer<sup>5b)</sup> und seine Schüler in mehreren Fällen Beweise für das unsymmetrische Schema erbracht. Die Annahme, daß eine Bindungsverschiebung im Sinne der Bilder:



<sup>3)</sup> B. 57, 448 [1925].

<sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 122, 217 [1926].

<sup>5)</sup> vergl. besonders Green und Rowe, Journ. chem. Soc. London 103, 897, sowie Forster und Barker, ebenda S. 1919 [1913].

<sup>5a)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 49, 514 [1927].

<sup>5b)</sup> Meisenheimer, Lange und Lamparter, A. 444, 97 [1925]; Link, Inaug.-Dissert. Tübingen, S. 21f. [1927].

möglich ist, oder wechselnde Gleichgewichtszustände zwischen den verschiedenen Formen bestehen können, würde die entgegengesetzten chemischen Beobachtungen am leichtesten erklären und mit den spektrochemischen Daten selbstverständlich gleichfalls im Einklang stehen.

### Isonitrile und Nitrile.

Aus der Gruppe der Isonitrile ist bis jetzt nur die Äthylverbindung optisch untersucht worden. Costa<sup>6)</sup> zieht aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß sie gegen die Formel  $C_2H_5.N:C^I$  sprechen, und Eisenlohr<sup>7)</sup> stimmt diesem Urteil zu.

Wir haben die Costaschen Bestimmungen wiederholt und außerdem als weiteren Vertreter der aliphatischen Isonitrile das Methylcarbylamin untersucht.

Name	Sdp. (°)	$d_4^{20}$	$n_{D,20}^{20}$	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Methylcarbylamin ...	59—60	0.734	1.343	11.76	11.83	0.23	0.36 <sup>8)</sup>
Äthylcarbylamin ....	78	0.747	—	16.20	—	0.28	0.45 <sup>9)</sup>
	78	0.747	1.362	16.42	16.50	0.29	0.46 <sup>8)</sup>

Aus der Mol-Refraktion und -Dispersion des von ihm dargestellten, interessanten Kohlenoxyd-diäthylacetals,  $C^I(OC_2H_5)_2$ , hat Scheibler<sup>10)</sup> für den zweiwertigen Kohlenstoff folgende refraktometrische Äquivalente berechnet:

$$H_\gamma = 5.95, D = 5.98, H_\beta - H_\alpha = 0.13, H_\gamma - H_\alpha = 0.19.$$

Setzt man für C  $N=C$ :

$$H_\alpha = 4.03, D = 4.10, H_\beta - H_\alpha = 0.16, H_\gamma - H_\alpha = 0.25^{11)},$$

so ergeben sich für die Formeln  $R.N:C^I$  der beiden Isonitrile folgende „theoretische“ Werte:

	$M_\gamma$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Methylcarbylamin .....	15.31	15.80	0.38	0.58
Äthylcarbylamin .....	19.91	20.42	0.45	0.70

Hinter diesen Ziffern bleiben, wie man sieht, die gefundenen Werte weit zurück.

Der Berechnung „theoretischer“ Mol-Refraktionen und -Dispersionen für Verbindungen vom Schema  $R.N:C$  steht die Schwierigkeit im Wege, daß Refraktionsäquivalente für vierfach gebundenen Kohlenstoff und Stickstoff nicht bekannt sind. Leitet man umgekehrt aus den mitgeteilten Beobachtungen die Atomrefraktionen für  $N=C$  ab, so erhält man folgende Zahlen:

$$H_\alpha = 3.69, D = 3.72, H_\beta - H_\alpha = 0.105, H_\gamma - H_\alpha = 0.155.$$

Vergleicht man diese Werte mit den Atomrefraktionen des Stickstoffs in zahlreichen anderen Bindungsformen, so kann man nur sagen, daß sie sich mit der Annahme einer vierfachen Bindung des Stickstoffs an Kohlenstoff wohl vertragen, ohne sie jedoch irgendwie zu beweisen.

Aber auch mit dem Schema  $R.N:C$  ist das optische Verhalten der Isonitrile keineswegs unvereinbar. Im Kohlenoxyd-diäthylacetal ist für die Ab-

<sup>6)</sup> Gazz. chim. Ital. **22**, I 107 [1892].    <sup>7)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **79**, 141 [1912].

<sup>8)</sup> Mittelwerte.    <sup>9)</sup> Aus den Beobachtungen von Costa berechnet.

<sup>10)</sup> B. **59**, 1031 [1926].

<sup>11)</sup> B. **57**, 457 [1924].

sättigung der dritten und vierten Valenz des zentralen Kohlenstoffs keine Möglichkeit geboten; dementsprechend tritt der ungesättigte Zustand dieses Atoms ungeschwächt in den äußerst starken Erhöhungen seiner refraktometrischen Äquivalente zutage. Bei den Isonitrilen wird sich dagegen ein mehr oder minder großer Teil des überschüssigen Bindungsvermögens des endständigen Kohlenstoffatoms mit dem des gleichfalls ungesättigten Stickstoffatoms ausgleichen können; man darf daher eine ähnliche gewaltige Steigerung des Brechungs- und Zerstreungsvermögens wie beim Kohlenoxyd-diäthylacetal nicht erwarten. Gegen die Vorstellung, daß sich je 4 Bindungseinheiten des Stickstoffs und des Kohlenstoffs nach dem üblichen Schema gegenseitig neutralisieren, sprechen bekanntlich nicht nur theoretische Bedenken, sondern auch der Verlauf der Anlagerungsreaktionen bei den Isonitrilen. Der Sättigungszustand, der in der Isocyangruppe herrscht, läßt sich mit den gebräuchlichen Valenzstrichen nicht wiedergeben, und der einzige Schluß, den man aus der Spektrochemie der Isonitrile ziehen kann, scheint mir der zu sein, daß das endständige Kohlenstoffatom weder ausgesprochen zwei- noch vierwertig ist.

Um auch das optische Verhalten eines aromatischen Isonitrils kennen zu lernen, untersuchte man das Phenylcarbylamin. Benutzt man für die Berechnung „theoretischer“ Werte wieder die oben für  $C^{II}$  und  $C-N=C$  gegebenen Zahlen, so ergibt ein Vergleich der gefundenen und berechneten Werte folgendes Bild:

	$M_{\alpha}$	$M_{D}$	$M_{\beta}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_6H_5-N = C^{II} \frac{1}{3}$ .....	34.98	35.29	0.97
Gef. ....	32.02	32.32	1.00

Bei der Beurteilung dieser Zahlen ist zu berücksichtigen, daß im Molekül des Phenylcarbylamins die ungesättigte Seitenkette mit einer Doppelbindung des Kerns ein konjugiertes System bildet, die gefundenen Mol-Refraktionen und -Dispersionen also noch über die berechneten hinausgehen sollten. Statt dessen ist das Brechungsvermögen weit geringer und die Dispersion nur „normal“. Auch in diesem aromatischen Isonitril ist mithin das endständige Kohlenstoffatom nicht in dem Maße ungesättigt wie im Kohlenoxyd-diäthylacetal, sondern befindet sich in dem Sonderzustand, der für alle Isonitrile charakteristisch zu sein scheint.

Ebenso wie die Isonitrile, sind auch die Nitrile durch große Anlagerungsfähigkeit ausgezeichnet. Als Maßstab zum Vergleich des Ungesättigtseins beider Körpergruppen kann man ihre Mol-Refraktionen oder die aus ihnen berechneten Äquivalente für die Nitril- und Isonitril-Gruppe benutzen. Da Brühl<sup>12)</sup> die Refraktionsäquivalente für  $N^{m}C$  aus einem ziemlich bunt zusammengewürfelten Material abgeleitet hat, schien es nicht überflüssig, zunächst diese Konstanten mittelst Beobachtungen an möglichst einfach gebauten Nitrilen nachzuprüfen. Hierbei wurden die folgenden Zahlen erhalten.

	$H_{\alpha}$	D	$H_{\beta}-H_{\alpha}$	$H_{\gamma}-H_{\alpha}$
Acetonitril .....	2.952	2.972	0.056	0.074
Propionitril .....	3.031	3.050	0.059	0.077
n-Butyronitril .....	3.006	3.028	0.059	0.074
n-Valeronitril .....	2.942	2.972	0.061	0.076
i-Valeronitril .....	2.938	2.963	0.056	0.075
$N^{m}C$ (Mittel) .....	<b>2.974</b>	<b>2.997</b>	<b>0.058</b>	<b>0.075</b>

<sup>12)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 16, 516 [1895].

Die Zahlen für  $H_\alpha$  und  $D$  stimmen genügend mit den Werten überein, zu denen Eisenlohr<sup>13)</sup> bei einer Neuberechnung der Brühlschen Beobachtungen gelangte ( $H_\alpha = 3.102$  und  $D = 3.118$ ); die Dispersionsäquivalente sind dagegen nicht unwesentlich höher als Eisenlohrs Zahlen ( $H_\beta - H_\alpha = 0.052$  und  $H_\gamma - H_\alpha = 0.060$ ).

Für die Cyangruppe berechnen sich aus den neuen Beobachtungen folgende Äquivalente:

	$H_\alpha$	$D$	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Acetonitril .....	5.365	5.390	0.081	0.131
Propionitril .....	5.444	5.468	0.084	0.134
<i>n</i> -Butyronitril .....	5.419	5.446	0.083	0.130
<i>n</i> -Valeronitril .....	5.361	5.390	0.086	0.132
<i>i</i> -Valeronitril .....	5.357	5.381	0.081	0.131
CN (Mittel) .....	<b>5.389</b>	<b>5.415</b>	<b>0.083</b>	<b>0.132</b>

Die 4 Bestimmungsreihen an den beiden aliphatischen Isonitrilen liefern dagegen folgende Zahlen:

	$H_\alpha$	$D$	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Methylcarbylamin .....	6.093	6.129	0.128	0.211
„ .....	6.038	6.093	0.135	0.209
Äthylcarbylamin .....	6.125	6.158	0.128	0.210
„ .....	6.130	6.162	0.126	0.213
NC (Mittel) .....	<b>6.097</b>	<b>6.136</b>	<b>0.129</b>	<b>0.211</b>

Um die Differenz der Werte für CN und NC unterscheiden sich demnach durchschnittlich die Mol-Refraktionen und -Dispersionen isomerer Nitrile und Isonitrile, doch können besondere Einflüsse, z. B. Konjugationen, das Verhältnis verschieben, wie das Beispiel des Benzonitrils und Phenylcarbylamins zeigt, wo nur für das Brechungsvermögen der Unterschied auch zahlenmäßig erhalten bleibt.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$
Benzonitril .....	31.34	31.62	0.96
Phenylcarbylamin .....	32.02	32.32	1.00

Da die Isonitrile ein höheres molekulares Brechungs- und Zerstreungsvermögen besitzen als die Nitrile, sind sie nach bekannter Regel als die ungesättigteren Verbindungen anzusehen. Indessen ist der Unterschied verhältnismäßig gering; auch diese Tatsache spricht gegen die Auffassung, daß in der Isonitrilgruppe ein „echtes“ zweiwertiges Kohlenstoffatom enthalten ist, d. h. daß 2 Valenzen dieses Atoms in keiner Weise abgesättigt sind.

#### *asymm.* Phthalylchlorid.

In einer Untersuchung über die Konstitution der Chloride von 1.2- und 1.3-Dicarbonensäuren<sup>14)</sup> konnte seinerzeit auf spektrochemischem Wege gezeigt werden, daß Succinyl- und Phthalylchlorid normale, symmetrisch gebaute Säurechloride sind, während das sogen. Chlor-maleinsäurechlorid in Wirklichkeit ein Lacton ist. Dies hatte bereits Ott<sup>15)</sup> in einer kurz vorher erschienenen Arbeit überzeugend nachgewiesen und zugleich die wichtige Entdeckung gemacht, daß das bekannte Phthalylchlorid (IV) durch Alu-

<sup>13)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **79**, 142 [1912].

<sup>14)</sup> Auwers und M. Schmidt, B. **46**, 457 [1913].

<sup>15)</sup> A. **392**, 245 [1912].

miniumchlorid in ein isomeres, als *asymm.* Phthalylchlorid bezeichnetes Lacton (V) umgewandelt werden kann.



Die Absicht, auch diese Verbindung spektrochemisch zu untersuchen, konnte damals nicht ausgeführt werden, doch ist dies inzwischen nachgeholt worden. Das Präparat wurde nach den genauen Angaben von Ott (a. a. O., S. 273) dargestellt, besaß den richtigen Schmelzpunkt und veränderte sich während der bei 100° durchgeführten Bestimmungen nicht merklich, was auch durch eine Analyse festgestellt wurde.

0.1080 g Sbst.: 10.5 ccm  $n_{10}^{-10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 34.9. Gef. Cl 34.5.

$d_4^{20.6} = 1.3320$ ; Kontrollbestimmung:  $d_4^{20.4} = 1.3316$ ; daraus  $d_4^{1.0.0} = 1.3313$  (Mittel).  $n_D = 1.52467$ ,  $n_{He} = 1.52949$ ,  $n_3 = 1.54250$  bei 100.0°<sup>16)</sup>.

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M — M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> $\left[ \frac{202.95}{3} \right]$	44.43	44.73	0.99
Gef. ....	<b>44.69</b>	<b>47.05</b>	<b>1.32<sup>16a)</sup></b>
EM .....	+2.26	+2.32	+0.33
EΣ .....	+1.11	+1.14	+33%

Bei Zimmer-Temperatur würde darnach die spezifische Exaltation des Brechungsvermögens + 0.8 bis 0.9, die des Zerstreungsvermögens + 30 bis 35 % betragen. Für das gewöhnliche Phthalylchlorid hatten sich im Mittel folgende Werte ergeben:

$$M_\alpha = 46.90, M_D = 47.31, M_\beta - M_\alpha = 1.47, M_\gamma - M_\alpha = 2.43.$$

Vergleicht man die Konstanten der beiden Chloride miteinander, so fällt auf, daß das *asymm.* Isomere, obwohl es nur eine, noch dazu gestörte, aktive Konjugation besitzt, in seinem Brechungs- und Zerstreungsvermögen nur wenig hinter dem normalen Chlorid mit 2 aktiven Konjugationen zurückbleibt. Es wurde jedoch bereits früher (a. a. O., S. 459 f.) darauf hingewiesen, daß sich die Derivate der *o*-Phthalsäure, ähnlich wie die der Fumar- und Maleinsäure, durch unverhältnismäßig niedrige Exaltationen auszeichnen. Auf der anderen Seite sind die Konstanten des *asymm.* Chlorids höher, als nach Analogien zu erwarten war, denn für seinen Stammkörper, das Phthalid, wurden bei 99° folgende Werte gefunden<sup>17)</sup>:

$$E\Sigma_\alpha = + 0.64, E\Sigma_D = + 0.67, E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = + 27\%.$$

Da Anhäufung von Chloratomen an einem Kohlenstoffatom keineswegs immer exaltierend wirkt, muß bis auf weiteres das optische Verhalten des *asymm.* Chlorids als ungewöhnlich bezeichnet werden. Daß die nach entgegengesetzten Richtungen liegenden Abweichungen der beiden Chloride von der Norm in diesem Fall die Spektrochemie zur Struktur-Ermittlung ungeeignet machen, braucht nicht näher dargelegt zu werden.

Einer Berichtigung bedarf die Angabe Otts (S. 278) über die Dichte des *asymm.* Chlorids, für die er nach der Schwebemethode  $d_4^{20} = 1.4668$  fand. Macht man die sehr wahrscheinliche Annahme, daß der Ausdehnungskoeffizient dieser Verbindung mit dem

<sup>16)</sup> Bestimmungen von Hrn. F. Krollpfeiffer.

<sup>16a)</sup> Daten, die sich auf höhere Temperaturen beziehen, sind, wie in den früheren Arbeiten, durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

<sup>17)</sup> Auwers und A. Heinze, B. 52, 587 [1919].

bekanntem Faktor des normalen Chlorids praktisch übereinstimmt oder jedenfalls nur wenig von ihm abweicht, so berechnet sich aus den oben angeführten Bestimmungen  $d_4^{20} = 1.4185$ . Selbst wenn diese Zahl um 0.01—0.02 zu niedrig sein sollte, bleibt sie weit hinter dem Ottischen Wert zurück. Die Abweichung darf wohl in der geringeren Genauigkeit der Schwebemethode gesucht werden.

Chinone.

Die einfachen Chinone sind bis jetzt fast gar nicht spektrochemisch untersucht worden, was zum Teil darin seinen Grund haben mag, daß die verhältnismäßig hohen Schmelzpunkte dieser Substanzen die Beobachtungen erschweren. Für Benzochinon ist  $M_\alpha$  von Nasini und Anderlini<sup>18)</sup> in benzolischer Lösung bestimmt worden. Sie fanden die Werte 27.72 und 28.25; doch ist es fraglich, wieweit diese Zahlen als richtig angesehen werden dürfen, da bekanntlich Lösungsmittel die Molekularrefraktion des gelösten Körpers mehr oder weniger stark beeinflussen können.

Um eine etwas sicherere Grundlage für spektrochemische Bestimmungen an Chinonen in Lösung zu gewinnen, haben wir das *m*-Xylochinon sowohl im Schmelzfluß als auch in Chinolin untersucht. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, weichen die  $E\Sigma$ -Werte beider Beobachtungsreihen um etwa 0.6 voneinander ab, jedoch vermindert sich der Unterschied auf etwa 0.4, wenn man an den Beobachtungen im Schmelzfluß die erforderliche Temperaturkorrektur anbringt. Ob die verbleibende Differenz auf die Schwierigkeit der Messungen oder auf den Einfluß des Mediums zurückzuführen ist, kann dahingestellt bleiben, zumal die Übereinstimmung unter Berücksichtigung der Verhältnisse als leidlich bezeichnet werden darf.

Bedauerlicherweise mußte auf die Bestimmung der Dispersion verzichtet werden. Daß die Schmelzen von Chinonen das Licht der blauen und violetten Wasserstoff-Linie restlos verschlucken würden, war vorauszusehen; aber auch in den Lösungen war die Absorption so stark, daß die Linien nicht gemessen werden konnten.

Aus den an 4 Chinonen angestellten Beobachtungen berechnet sich im Mittel eine spezifische Exaltation des Brechungsvermögens von rund  $1\frac{1}{2}$  Einheiten, falls man die Superoxyd-Formeln zugrunde legt. Ob man dabei für die Berechnung der theoretischen Werte die Atomrefraktionen von O' oder O<sup>c</sup> benutzt, macht wenig aus. Ein so großer Überschuß im Brechungsvermögen ist von echten Benzol-Derivaten des gedachten Schemas nicht zu erwarten. Auch wenn man annimmt, daß die superoxyd-artige Bindung der Sauerstoffatome die Refraktion etwas erhöht<sup>19)</sup>, bleibt ein unwahrscheinlich großer Rest von Exaltation übrig; die Spektrochemie bestätigt also das Ergebnis der chemischen Forschung.

Berechnet man die  $E\Sigma$ -Werte für die Diketon-Formeln, so erhält man das folgende Bild:

Name	$t^0$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_D^{20}$	Bemerkungen
Benzochinon . . . . .	15.9	+ 2.10	+ 2.18	+ 2.2	in Chinolin
Toluchinon . . . . .	77.9	+ 1.82	+ 1.93	+ 1.6	homogen
<i>m</i> -Xylochinon . . . . .	78.1	+ 1.85	+ 1.94	+ 1.6	„
„	15.2	+ 1.23	+ 1.31	+ 1.3	in Chinolin
Thymochinon . . . . .	99.6	+ 1.77	+ 1.75	+ 1.45	homogen

<sup>18)</sup> Gazz. chim. Ital. 24, I 160 [1894].

<sup>19)</sup> vergl. Strecker und Spitaler, B. 59, 1761 [1926].

Man kann im Molekül der Chinone eine Verschmelzung zweier gekreuzter Konjugationen erblicken, oder eine gehäufte Konjugation  $O=C-C=C-C=O$ , an die eine zweite Äthylen-Bindung angegliedert ist. Wie hoch zahlenmäßig die Exaltationen eines derartigen Systems sein würden, ließ sich nicht voraussagen, denn einerseits ist die exaltierende Wirkung der eben erwähnten Konjugation in gewissen Verbindungen, beispielsweise den Fumar- und Maleinsäure-estern, auffallend gering, andererseits ist das Phoron mit dem System  $C=C-C(:O)-C=C$  durch überraschend hohe Exaltationen ausgezeichnet. Ihm schließen sich bis zu einem gewissen Grade die Chinone an, und damit tritt auch in dieser Körpergruppe der enge Zusammenhang zwischen chemischem und optischem Verhalten deutlich zutage; denn hohe Exaltationen deuten auf einen stark ungesättigten Charakter hin, wie er bekanntlich den Chinonen eigentümlich ist.

### Aldehyde und Ketone.

Im Folgenden sind die spezifischen Exaltationen einer Reihe von Aldehyden und Ketonen zusammengestellt, die verschiedenen Typen angehören.

Nr.	Formel	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma\beta$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$
1	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot H$	+1.30	+1.35	+43 %	+49 % <sup>20)</sup>
2	$CH_2 : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ $CH_3$	+0.43	+0.43	+17 %	+20 % <sup>20)</sup>
3	$\begin{array}{c} \langle \text{---} \rangle : O \\   \\ CH_3 \cdot CH \cdot CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$	+0.57	+0.61	+26 %	+25 %
4	$C_2H_5O_2C \cdot \begin{array}{c} \langle \text{---} \rangle : O \\   \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	+0.55	+0.59	+34 %	—
5	$\begin{array}{c} \langle \text{---} \rangle \cdot CO \cdot H \\   \\ O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5 \end{array}$	+0.75	+0.81	+55 %	+62 %
6	$CH_3 \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ \langle \text{---} \rangle \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2 \\   \\ OCH_3 \end{array}$	+0.67	+0.72	+34 %	+38 %
7	$\begin{array}{c} \langle \text{---} \rangle \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \\   \\ OCH_3 \end{array}$	+0.67	+0.73	+38 %	+44 %
8 a) <sup>21)</sup>	$\left\{ \begin{array}{c} \langle \text{---} \rangle \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{1} \qquad \qquad \qquad \text{4} \end{array} \right\}$	+3.05	+3.31	+145 %	— <sup>23)</sup>
8 b) <sup>22)</sup>		+2.93	+3.20	+145 %	— <sup>23)</sup>
9	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$	+0.57	+0.60	+28 %	+30 %
10	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ $\text{1} \qquad \qquad \qquad \text{2}$	+1.03	+1.15	+77 %	+91 %

Der erste Körper der Tabelle, das  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein, wurde erneut untersucht, weil bis jetzt nur wenige zuverlässige Bestimmungen an einfach ungesättigten, aliphatischen Aldehyden mit einer Konjugation vor-

<sup>20)</sup> Mittelwerte.

<sup>21)</sup> Isomeres vom Schmp. 59°.

<sup>22)</sup> Isomeres vom Schmp. 77°.

<sup>23)</sup> Bestimmungen bei etwa 100°.

liegen. Die neuen Werte sind etwas höher als die früher<sup>24)</sup> gefundenen. Ob sie den Vorzug vor ihnen verdienen, läßt sich nicht sagen.

Die Daten der folgenden 3 Ketone (Nr. 2—4) bestätigen im wesentlichen die früher bei derartigen Körpern gesammelten Erfahrungen. Bemerkenswert sei, daß es nicht gelang, an den einfachsten aliphatischen Ketonen mit der Atomgruppierung  $C=C-C=O$  einwandfreie Bestimmungen auszuführen, da die Substanzen sich, ähnlich wie das Acrolein, zu rasch polymerisieren.

Die spezifischen Exaltationen des unter Nr. 5 verzeichneten Aldehyds sind etwas niedriger als sie bei anderen Benzaldehyden mit *ortho*-ständigem O.R gefunden wurden, vermutlich weil R in diesem Fall ein ungewöhnlich schweres oder umfangreiches Radikal ist.

Die unter Nr. 6 und 7 folgenden Ketone bleiben wohl aus dem gleichen Grunde in ihren Exaltationen hinter ähnlich gebauten Verbindungen etwas zurück.

Interessanter sind die Daten der beiden *p'*-Methyl-chalkone (Nr. 8a u. 8b). Die Höhe der Exaltationen ist im Einklang mit ihrer Struktur, denn beim Propenyl-phenyl-keton wurde gefunden<sup>25)</sup>:

$$E\Sigma_{\alpha} = + 1.04, E\Sigma_D = + 1.10, E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}) = + 50\%, E(\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}) = + 57\%.$$

Werte, die durch den Zutritt einer weiteren konjugierten Doppelbindung sehr erhöht werden müssen. Man kann die Chalkone mit den Benzal-ketonen vom Typus  $C_6H_5.CH:CH.C(R):O$  vergleichen, für die folgende „Normalwerte“ gelten<sup>26)</sup>:

$$E\Sigma_{\alpha} = + 2.28, E\Sigma_D = + 2.46, E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}) = + 111\%, E(\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}) = + 127\%.$$

Da aber im Molekül der Chalkone der „störende“ Substituent R ein Benzolrest ist, der seinerseits eine neue Konjugation schafft, so sind die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bei diesen Substanzen noch größer als bei den Benzal-ketonen.

Welcher Art die Isomerie der *p'*-Methyl-chalkone ist, weiß man noch nicht. Weygand<sup>27)</sup> vermutet eine Analogie mit den *cis*-Zimtsäuren und verwirft die Annahme einer *cis-trans*-Isomerie. Diese Ansicht findet in dem optischen Verhalten der beiden Körper eine gewisse Stütze, denn bei räumlich verschiedenem Bau würden sie sich vermutlich auch in ihrer Mol-Refraktion und -Dispersion unterscheiden, während diese Konstanten bei beiden Formen praktisch zusammenfallen. Dichte und Brechungsindices sind dagegen deutlich voneinander verschieden, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

$$\begin{array}{l} \alpha\text{-Form (Schmp. } 77^{\circ}\text{): } d_4^{100} = 1.031, n_{D_4}^{100} = 1.6189, \\ \beta\text{-Form ( „ } 59^{\circ}\text{): } „ = 1.020, „ = 1.6174. \end{array}$$

Das letzte Paar (Nr. 9 u. 10) läßt in seinen stark voneinander abweichenden spezifischen Exaltationen das ungleiche Enolisierungs-Bestreben der beiden Verbindungen erkennen. Die Überschüsse beim  $\alpha$ -Methyl-benzoyl-essigsäure-ester entsprechen ungefähr denen von Angehörigen der Acetophenon-Gruppe und zeigen an, daß die Substanz nur wenige Prozente Enol enthalten kann, wie es seinerzeit auch für den Äthyl-benzoyl-essigsäure-ester festgestellt wurde<sup>28)</sup>. Der *o*-Methoxy-benzoyl-essigester stellt sich

<sup>24)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 118 [1910], **84**, 14 [1911].

<sup>25)</sup> B. **54**, 998 [1921].

<sup>26)</sup> B. **45**, 2766 [1912].

<sup>27)</sup> A. **449**, 53 [1926].

<sup>28)</sup> A. **415**, 202 [1918], **426**, 210 [1921].

dagegen dem stärker enolisierten einfachen Benzoyl-essigester<sup>29)</sup> an die Seite; daß er diesen in der Exaltation des Zerstreuungsvermögens noch wesentlich übertrifft, ist eine Wirkung des Methoxyls<sup>30)</sup>.

#### Furfural-ketone.

Kasiwagi<sup>31)</sup> hat von einigen Furfural- und Furfuryl-ketonen das molekulare Brechungsvermögen für das Licht der Natriumflamme bestimmt und gefunden, daß die gesättigten Verbindungen optisch normal sind, die ungesättigten dagegen starke Exaltationen aufweisen. Aus seinen Daten berechnen sich für die untersuchten Furfural-Derivate folgende  $E\Sigma_D$ -Werte:

$C_4H_3O.CH:CH.CO.C_2H_5$ <sup>32)</sup> .....	+ 5.33
$C_4H_3O.CH:C(CH_3).CO.C_2H_5$ .....	+ 2.31
$C_4H_3O.CH:CH.CO.CH(CH_3).CH_3$ ..	+ 3.27
$C_4H_3O.CH:CH.CO.C(CH_3)_3$ .....	+ 2.88

Die Zahlen weichen stärker voneinander ab, als man es bei Angehörigen einundderselben Körpergruppe erwarten sollte; eine Nachprüfung schien daher geboten. Die leichte Veränderlichkeit der Substanzen erschwerte die Gewinnung reiner Präparate, doch dürften die Kondensationsprodukte mit Methyl-äthyl-keton, Diäthylketon und Pinakolin, von denen die ersten beiden über ihre Semicarbazone gereinigt wurden, den zu stellenden Anforderungen genügt haben. Das Furfural-Derivat des Methyl-isopropyl-ketons konnte dagegen nicht in einwandfreier Beschaffenheit erhalten werden. Auch die Beobachtungen an dem von Kasiwagi nicht untersuchten Furfural-aceton sind unsicher, denn im Schmelzfluß veränderte sich die Verbindung so rasch, daß sich die Spektrallinien während der Ablesungen ständig verschoben. Dieses Verhalten war etwas überraschend, denn nach den Literatur-Angaben soll sich zwar die Substanz unter dem Einfluß von Licht und Luft allmählich färben, andererseits aber unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren lassen.

Aus den neuen Bestimmungen ergeben sich für die verschiedenen Furfural-ketone folgende spezifische Exaltationen:

	$E\Sigma_x$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$
$C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$ .....	+ 4.05	+ 4.45	+ 255 %	—
$C_4H_3O.CH:CH.CO.C_2H_5$ .....	+ 3.01	+ 3.35	+ 219 %	—
$C_4H_3O.CH:C(CH_3).CO.C_2H_5$ ..	+ 2.71	+ 3.00	+ 198 %	+ 240 %
$C_4H_3O.CH:CH.CO.C(CH_3)_3$ ..	+ 2.75	+ 3.04	+ 207 %	—

Die neuen Werte bieten ein geschlosseneres Bild dar als die alten. Wie weit die z. T. sehr erheblichen Unterschiede zwischen Kasiwagis und unseren Beobachtungen auf die Beschaffenheit der benutzten Präparate zurückzuführen ist, muß dahingestellt bleiben.

Weiter ist zu den Zahlen etwa Folgendes zu bemerken:

Die durchschnittliche Höhe der spezifischen Exaltationen entspricht ungefähr der bei Estern von Cinnamyliden-essigsäuren festgestellten<sup>33)</sup>, d. h. bei Verbindungen, die ein aus 4 Doppelbindungen bestehendes kon-

<sup>29)</sup> a. a. O., S. 200 und 208.

<sup>30)</sup> vergl. A. 408, 219f. [1915].

<sup>31)</sup> Bull. chem. Soc. Japan 1, 90 [1926].

<sup>32)</sup> Nach Kasiwagi kann dem Körper möglicherweise die Formel  $C_4H_3O.CH:C(CH_3).CO.CH_3$  zukommen.

<sup>33)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 105, 368 [1923].

jugiertes System besitzen. Die beiden im Furanring befindlichen Doppelbindungen wirken also in diesen Verbindungen wie aliphatische; der für fünfgliedrige Heterocyclus charakteristische, optisch deprimierende Charakter ist völlig verschwunden. Das analog gebaute Benzal-aceton und seine Homologen weisen erheblich geringere Exaltationen auf<sup>34)</sup>, obgleich in ihren Molekülen sogar 5 Doppelbindungen fortlaufend konjugiert sind. Aber von den 3 endocyclischen Doppelbindungen im Benzolkern nimmt nur eine „aktiv“ an der exaltierenden Wirkung teil, während die beiden anderen „inaktiv“ bleiben, so daß vom spektrochemischen Standpunkt aus in jenen Substanzen nur dreigliedrige konjugierte Systeme vorliegen. Ist dagegen eine der beiden endocyclischen Doppelbindungen des Furanringes an einer aktiven Konjugation beteiligt, so fehlt für die übrig bleibende die Möglichkeit einer Kompensation, und so muß auch sie die Exaltation steigern. Eine ähnliche Erscheinung wurde seinerzeit beim 2,5-Diphenyl-oxazol beobachtet und in gleichem Sinne zu deuten gesucht<sup>35)</sup>.

Sehr charakteristisch ist, daß die außerordentlich starken Exaltationen der Furfural-ketone mit einem Schlage völlig verschwinden, wenn sich an die Doppelbindung der Seitenkette Wasserstoff anlagert. Diese Tatsache bringt zwar nichts grundsätzlich Neues, sondern bildet nur eine Bestätigung bekannter spektrochemischer Regeln, aber der starke Einfluß, den die Struktur einer Verbindung auf ihr optisches Verhalten ausüben kann, tritt hier mit besonderer Deutlichkeit zutage.

Bei einem Vergleich der oben zusammengestellten Einzelwerte fallen die besonders hohen Exaltationen des Furfural-acetons etwas auf, denn wenn auch diese Erscheinung bei den Anfangsgliedern anderer homologer Reihen gleichfalls beobachtet wurde, so doch meist nicht in so starkem Maße. Die geringeren Exaltationen des Furfural-diäthylketons könnten freilich durch die störende Wirkung des Methyls erklärt werden, aber dieser Versuch einer Erklärung versagt beim Furfural-pinakolin. Es mag sein, daß die Beschaffenheit der einzelnen Präparate hier mitspielt; andererseits wurde schon wiederholt darauf hingewiesen<sup>36)</sup>, daß bei vielfach ungesättigten Verbindungen die spektrochemischen Verhältnisse verwickelter sind als bei Olefin-Derivaten und ähnlichen Körpern, und daher die bei diesen einfacheren Substanzen erkannten Regeln bei jenen nicht mehr in aller Schärfe gelten. Man wird sich damit begnügen müssen, wenigstens in großen Zügen die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten auch bei den komplizierteren Verbindungen wiederzufinden; dies ist aber bei den Furfural-ketonen durchaus der Fall.

Es seien bei dieser Gelegenheit noch ein paar Worte über eine andere Arbeit gestattet, in der gleichfalls die Spektrochemie von Furfural-ketonen berührt wird. N. Wolff<sup>36a)</sup> hat von einigen Mono- und Di-furfural-derivaten des Cyclohexanons und der 3 Methyl-cyclohexanone in Toluol die Mol-Refraktion und -Dispersion bestimmt, wobei an jeder Substanz mehrere Bestimmungsreihen ausgeführt wurden. Ich stelle hier die Mittelwerte der  $E_{\Sigma}$ -Werte zusammen.

<sup>34)</sup> B. **45**, 2766 [1912].

<sup>35)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **122**, 229f. [1926].

<sup>36)</sup> vergl. z. B. Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 361 [1923].

<sup>36a)</sup> Ann. Chim. Phys. [9] **19**, 98 ff. (1923).

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
Furfural-cyclohexanon .....	+ 2.45	+ 3.32	+ 367 %
Furfural- $\alpha$ -methyl-cyclohexanon .....	+ 2.72	+ 2.89	+ 165 %
„ - $\beta$ - „ .....	+ 2.19	+ 2.87	+ 283 %
„ - $\gamma$ - „ .....	+ 2.70	+ 2.88	+ 166 %
Di-furfural-cyclohexanon .....	+ 3.51	+ 6.23	+ 951 %
„ - $\beta$ -methyl-cyclohexanon .....	+ 5.93	+ 6.73	+ 484 %
„ - $\gamma$ - „ .....	+ 5.99	+ 6.89	+ 547 %

Die Zahlen für das Brechungsvermögen der Monofurfural-derivate schwanken nur in engen Grenzen, und da sich ihr mittlerer Betrag nicht allzu weit von den spezifischen Exaltationen der oben besprochenen Furfural-ketone entfernt, werden sich die gefundenen Zahlen vermutlich der Wirklichkeit genügend nähern. Auch für die  $E\Sigma$ -Werte vom Brechungsvermögen der beiden methylierten Difurfuralverbindungen scheint dies einigermaßen zu gelten, denn eine von uns ausgeführte Kontroll-Bestimmung am Difurfural- $\gamma$ -methyl-cyclohexanon im Schmelzfluß — bei 101.1° — lieferte die Werte  $E\Sigma_\alpha = + 5.43$  und  $E\Sigma_D = + 6.29$ . Immerhin beträgt die Differenz der beiderseitigen Beobachtungen unter Berücksichtigung der Temperatur-Korrektur fast eine volle Einheit.

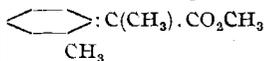
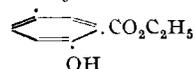
Ein anderes Bild bieten die Dispersionswerte, denn hier sind die Schwankungen so gewaltig, daß sie auf Versuchsfehler zurückgeführt werden müssen. Im Fall des Difurfural-cyclohexanons zweifelt N. Wolff selber an der Richtigkeit der gefundenen Zahlen; aber auch die anderen Beobachtungsreihen sind nicht einwandfrei, wie namentlich ein Vergleich der Kontroll-Bestimmungen untereinander lehrt.

Der Grund dieser Unsicherheit liegt darin, daß N. Wolff ihre Versuche in viel zu verdünnten Lösungen angestellt hat. Fast immer blieb die Konzentration unter 5%, betrug vielfach nur 2–3% und sank sogar noch tiefer. Selbst bei größter Sorgfalt ist es nicht möglich, in so verdünnten Lösungen sichere Werte zu erhalten, da die Versuchsfehler, wie Kroll-pfeiffer<sup>37)</sup> dargelegt hat, unter diesen Umständen viel zu groß sind. Man sollte daher auf derartige Bestimmungen verzichten, zum mindesten aber deren Ergebnisse nicht ohne zwingenden Grund veröffentlichen. Die Brauchbarkeit der Spektrochemie für die Zwecke der Konstitutions-Bestimmung beruht zum großen Teil auf den „Normalwerten“ der Exaltation des spezifischen Brechungs- und Zerstreuungsvermögens, die für eine größere Zahl von Körperklassen und für bestimmte Bindungs- und Sättigungsverhältnisse aufgestellt werden konnten. Findet man, daß die bei analog gebauten Verbindungen gefundenen  $E\Sigma$ -Werte um 100 und mehr Prozente schwanken, so muß man der Beschaffenheit der Präparate oder der Zuverlässigkeit der Bestimmungen mißtrauen und den Ursachen nachspüren. Keinesfalls sollten aber solche Zahlen, wenn man sich aus irgendeinem Grunde doch zu ihrer Veröffentlichung entschließt, ohne ausdrücklichen Vorbehalt gegeben werden.

#### Säuren und Ester.

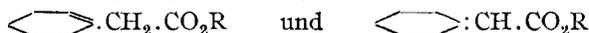
Die folgenden Beobachtungen stellen Ergänzungen zu früheren Untersuchungen dar.

<sup>37)</sup> A. 430, 178 [1923].

Nr.	Formel	t <sup>0</sup>	EΣ <sub>α</sub>	EΣ <sub>D</sub>	E(Σ <sub>β</sub> -Σ <sub>α</sub> )	E(Σ <sub>γ</sub> -Σ <sub>α</sub> )
1	H.C.CH <sub>3</sub> Br.C.CO <sub>2</sub> H	99.7	+0.31	+0.33	+25%	—
2	CH <sub>3</sub> .C.Br Br.C.CO <sub>2</sub> H	100.1	+0.39	+0.42	+31%	—
3	 :C(CH <sub>3</sub> ).CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	18.0	+0.47	+0.51	+22%	+23%
4	 .CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	21.1	+0.89	+0.97	+60%	+70%

Das Brechungsvermögen der  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure (Nr. 1) und der  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-crotonsäure (Nr. 2) ist — unter Berücksichtigung der Temperatur-Korrektur — normal; das als störender Substituent in die Konjugation eingetretene Bromatom hat also die ziemlich beträchtlichen Exaltationen der beiden Stammsubstanzen<sup>38)</sup> vernichtet. Dagegen sind die Überschüsse im Zerstreuungsvermögen nur vermindert, nicht aufgehoben. Ähnliches ist hinsichtlich der spektrochemischen Wirkung von Chlor in verschiedenen Körpergruppen festgestellt worden<sup>39)</sup>.

Es ist seinerzeit gezeigt worden<sup>40)</sup>, daß Ester von den Typen:



sich in ihrem spektrochemischen Verhalten so scharf unterscheiden, daß die Zugehörigkeit einer Verbindung zu der einen oder anderen Gruppe an ihren spezifischen Exaltationen mit Sicherheit erkannt werden kann. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, daß die EΣ-Werte von Estern des Schemas C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>: C(R).CO<sub>2</sub>R aller Voraussicht nach niedriger, aber doch immer noch so hoch sein würden, daß auch bei diesen Homologen die Unterscheidung zwischen den Isomeren mit *endo*- und *exo*-cyclischer Doppelbindung auf optischem Wege erfolgen könne.

Die damals in Aussicht gestellte Untersuchung wurde begonnen, aber bald abgebrochen, da die Reindarstellung der erforderlichen Säuren unerwartete Schwierigkeiten bot. Immerhin gelang es, die  $\alpha$ -Cyclohexyliden-propionsäure<sup>41)</sup> in reinem Zustand zu gewinnen, und die Konstanten ihres Methylesters (Nr. 3) beweisen, daß jene Voraussicht zutrifft, denn trotz der Störung der Konjugation besitzt auch diese Verbindung deutliche Exaltationen, während die Ester mit *endo*-cyclischer Doppelbindung völlig normal sind. Die spektrochemische Konstitutions-Bestimmung wird somit bei diesen beiden Körpergruppen allgemein durchführbar sein.

Durch die Untersuchung des *p*-Kresotinsäure-äthylesters (Nr. 4) wurden die früher bei ähnlichen Estern gemachten Beobachtungen<sup>42)</sup> bestätigt.

<sup>38)</sup> A. 432, 95 [1923].

<sup>39)</sup> vergl. z. B. 45, 2793 [1912]; A. 430, 251 [1923].

<sup>40)</sup> A. 387, 210 [1912].

<sup>41)</sup> Der Schmelzpunkt der Säure wurde früher (A. 387, 230 [1912]) zu 79° angegeben; in Wirklichkeit liegt er noch etwas höher, nämlich bei 83—84°.

0.3844 g Sbst.: 0.9851 g CO<sub>2</sub>, 0.3186 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.1, H 9.2. Gef. C 69.9, H 9.3.

Der aus der Säure in der üblichen Weise gewonnene Methylester ist ein Öl, das unter 21 mm Druck bei 112° siedet.  $d_4^{20} = 0.997$ ;  $n_{11e}^{20} = 1.4839$ .

<sup>42)</sup> A. 408, 252ff. [1915].

## Kohlenwasserstoffe.

In seiner Dissertation<sup>43)</sup> bespricht Antonio J. Levy u. a. das Brechungsvermögen einer Reihe äthylierter Hydrindene, bei denen er auffallende Depressionen der Molrefraktion gefunden hatte, wie folgende Daten zeigen:

	EM <sub>D</sub>	EΣ <sub>D</sub>
2.2.5-Triäthyl-hydrinden . . . . .	-2.75	-1.36
2.2.5.6-Tetraäthyl-hydrinden ..	-2.85	-1.24
2.2.4.5.6-Pentaäthyl-hydrinden .	-3.58	-1.39
2.2.4.5.6.7-Hexaäthyl-hydrinden	-4.49	-1.57

Levy glaubt, daß derartige Depressionen für solche Körper charakteristisch seien, obwohl ihm das Auffällige dieses Befundes selber zum Bewußtsein gekommen ist.

Alle von Levy untersuchten Hydrindene enthalten eine *gem*-Diäthylgruppe, d. h. eine Atomgruppierung, die erfahrungsgemäß das molekulare Brechungsvermögen etwas herabzusetzen pflegt. Es war also denkbar, daß jene Hydrindene nicht, wie andere mehrfach alkylierte Benzol-Kohlenwasserstoffe, mäßige Exaltationen aufweisen, sondern ungefähr optisch normal sein würden. Depressionen von der angegebenen Größe mußten jedoch ausgeschlossen erscheinen; Levy hätte daher seine befremdenden Ergebnisse einer Nachprüfung unterziehen sollen.

In Wirklichkeit sind die angeblichen Depressionen nur durch Fehler bei den Dichte-Bestimmungen bedingt gewesen, denn an den Levyschen Originalpräparaten, die uns Hr. K. Fleischer freundlichst zur Verfügung stellte, wurden die Dichten von uns ausnahmslos wesentlich niedriger gefunden.

Die weitere Untersuchung dieser Proben, eines Kontrollpräparates und eines Präparates des 2.2-Diäthyl-hydrindens lieferte folgende EΣ-Werte:

Name	EΣ <sub>α</sub>	EΣ <sub>D</sub>	E(Σ <sub>β</sub> -Σ <sub>α</sub> )	E(Σ <sub>γ</sub> -Σ <sub>α</sub> )
2.2-Diäthyl-hydrinden . . . . .	+0.20	+0.22	+10%	+11%
2.2.5-Triäthyl-hydrinden . . . . .	+0.30	+0.32	+13%	+13% <sup>44)</sup>
2.2.5.6-Tetraäthyl-hydrinden . . . . .	+0.33	+0.36	+15%	+16%
2.2.4.5.6-Pentaäthyl-hydrinden . . . . .	+0.38	+0.42	+17%	+17%
2.2.4.5.6.7-Hexaäthyl-hydrinden . . . . .	+0.31	+0.36	+19%	+18%

Danach stimmen diese Hydrindene in ihrem optischen Verhalten mit ähnlich gebauten Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe überein; nur sind im allgemeinen die Exaltationen eine Kleinigkeit niedriger, was, wie gesagt, auf Rechnung des *gem*-Diäthyls zu setzen ist.

v. Braun<sup>45)</sup> hat kürzlich darauf hingewiesen, daß das Homotetraphthen, dessen Molekül einen Ring von 7 Kohlenstoffatomen enthält, spektrochemische Exaltationen besitzt. Über die optische Wirkung des Siebenrings ist noch nichts Sicheres bekannt. Eisenlohr<sup>46)</sup> vermutet aus theoretischen Gründen, daß dieses System im Gegenteil Depressionen hervorruft, und führt als Beispiel das Cycloheptan an, für das EM<sub>D</sub> = -0.11 gefunden worden ist.

43) Frankfurt, 1920.

44) Mittelwerte.

45) B. 60, 1184 [1927].

46) Spekt. organ. Verbb., S. 86 [1912].

Eine vor Jahren von mir geplante Untersuchung über diese Frage ist in den allerersten Anfängen stecken geblieben, denn es wurde damals nur das Phenheptamethylen von Borsche untersucht. Als *o, o'*-Derivat des Benzols ist es mit dem *o*-Xylol zu vergleichen; ich stelle daher die  $E\Sigma$ -Werte dieser beiden Verbindungen hier nebeneinander:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ .....	+ 0.23	+ 0.21	+ 12 %	+ 14 %
$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > CH_2$	+ 0.49	+ 0.53	+ 20 %	+ 21 %

Diese Beobachtungsreihe spricht, wie man sieht, für eine leicht exaltierende Wirkung des Siebenrings, doch läßt sich kein abschließendes Urteil fällen, bevor nicht weitere, möglichst einfach gebaute Verbindungen mit einem Siebenring optisch untersucht worden sind.

Anhangsweise sei noch ein etwas kompliziert gebauter Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, das 1-Methyl-3-äthyl-4-isopropyl-benzol<sup>47)</sup>, erwähnt. Seine spezifischen Exaltationen:

$E\Sigma_\alpha = + 0.38$ ,  $E\Sigma_D = + 0.41$ ,  $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = + 15\%$ ,  $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = + 16\%$ , entsprechen den Konstanten ähnlicher Verbindungen, z. B. denen des Pseudo-cumols<sup>48)</sup>.

#### Chlor-ameisensäure-ester.

Gelegentliche Beobachtungen an diesen Substanzen erweckten den Eindruck, als ob manche von ihnen spektrochemische Anomalien aufwiesen, die möglicherweise durch die Atomgruppierung  $O:C \begin{matrix} \diagup O \cdot R \\ \diagdown Cl \end{matrix}$  bedingt sein konnten. Eine genauere Untersuchung lehrte jedoch, daß die betreffenden Präparate vermutlich nicht genügend rein gewesen waren, denn die im Folgenden wiedergegebenen  $E\Sigma$ -Werte einer Reihe einfacher Chlor-ameisensäure-ester bieten nichts Auffallendes.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
Methylester . . . .	-0.08	-0.08	-9 %	-8 %
Äthylester . . . .	+ 0.01	+ 0.03	-3 %	-3 %
Isobutylester . . .	+ 0.04	+ 0.05	-2 %	-1 %
Isoamylester . . .	$\pm 0.00$	+ 0.01	+ 2 %	-3 % <sup>49)</sup>

Höchstens könnten die Depressionen im Zerstreuungsvermögen des Methylesters etwas zu stark erscheinen. Es ist jedoch zu bedenken, daß bei Verbindungen mit kleinem Molekulargewicht und entsprechend niedriger Molekulardispersion schon geringe Abweichungen von den theoretischen

<sup>47)</sup> Zur Darstellung dieses Körpers behandelte man das Menthenon von der Formel  $CH_3 \cdot \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} > \cdot CH(CH_3)_2$  mit Äthyl-magnesiumbromid und führte dann das erhaltene



Carbinol in den aromatischen Kohlenwasserstoff über. Farbloses Öl vom Sdp. 209—213°. 0.1957 g Subst.: 0.6368 g CO<sub>2</sub>, 0.1974 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 88.8, H 11.2. Gef. C 88.8, H 11.3.

<sup>48)</sup> A. 419, 99 [1919].

<sup>49)</sup> Mittelwerte.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t <sup>0</sup>	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>a</sub> <sup>t</sup>	n <sub>He</sub> <sup>t</sup>
1	Dimethyl-furazan .....	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sup>4</sup> O-N <sub>2</sub> =C	98.07	14.4	1.0528	1.42577	1.42829
2	Dimethyl-furoxan .....	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>I</sup>	114.07	14.8 15.6	1.1896 1.1877	1.48194 1.48146	1.48599 1.48552
3	Methylcarbylamin .....	?	41.04	17.9	0.7337	1.34186	1.34393
4	Äthylcarbylamin .....	?	55.05	7.2	0.7464	1.34661	1.34936
				17.6	0.7425	1.36124	1.36321
5	Phenylcarbylamin .....	?	103.05	17.0	0.7423	1.36124	1.36321
				18.1	0.9823	1.52240	1.52828
6	Acetonitril .....	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N≡C	41.04	21.9	0.7781	1.34008	1.34186
7	Propionitril .....	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N≡C	55.05	21.8	0.7758	1.36182	1.36368
8	n-Butyronitril .....	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N≡C	69.07	16.2	0.7951	1.38385	1.38588
9	n-Valeronitril .....	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N≡C	83.08	18.9	0.8018	1.39493	1.39715
10	i-Valeronitril .....	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N≡C	83.08	19.4	0.7925	1.38971	1.39179
11	Toluchinon .....	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> '' $\frac{2}{2}$	122.05	77.9	1.0830	1.50491	1.51108
12	m-Xylochinon .....	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> '' $\frac{2}{2}$	136.06	78.1	1.0479	1.50169	1.50740
13	Thymochinon .....	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> '' $\frac{2}{2}$	164.10	99.6	0.9727	1.47956	1.48250
14	Methyl-äthyl-acrolein .....	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O'' $\frac{1}{1}$	98.11	18.1 22.1	0.8588 0.8548	1.44757 1.44496	1.45132 1.44872
15	2-Methyl-buten-(1)-on-(3) <sup>55)</sup> .....	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O'' $\frac{1}{1}$	84.06	22.3 20.1	0.8505 0.8484	1.41955 1.42007	1.42251 1.42327
16	Δ <sup>1</sup> -Menthenon <sup>57)</sup> .....	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O'' $\frac{1}{1}$	152.13	14.5	0.9376	1.48314	1.48678
17	Isophoron-carbonsäure-äthylester .....	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> '' $\frac{1}{1}$	210.14	15.5	1.0342	1.47758	1.48126
18	α-[2-Formyl-phenoxy]-propionsäure-äthylester .....	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> <sup>4</sup> O <sub>2</sub> '' $\frac{3}{3}$	222.11	18.5	1.1372	1.51227	1.51746
19	o-Isobutyro-sym.-m-xylenol-methyläther .....	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sup>4</sup> O'' $\frac{3}{3}$	206.14	16.7	1.0116	1.51354	1.51823
20	o-Allylacetophenol-methyläther .....	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sup>4</sup> O'' $\frac{4}{4}$	190.11	10.9	1.0525	1.53350	1.53903
21	β-p'-Methyl-chalkon <sup>63)</sup> .....	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O'' $\frac{7}{7}$ ..	222.11	100.6 77.8	1.0258 1.0423	1.60581 1.61680	1.61715 1.62856
22	α-p'-Methyl-chalkon <sup>63)</sup> .....	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O'' $\frac{7}{7}$	222.11	99.6	1.0317	1.60754	1.61905
23	α-Methyl-benzoylessigsäure-äthylester ..	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sup>4</sup> O <sub>2</sub> '' $\frac{3}{3}$	206.11	16.1	1.0895	1.50903	1.51355
24	o-Methoxy-benzoylessigsäure-äthylester	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> <sup>4</sup> O <sub>2</sub> '' $\frac{3}{3}$	222.11	13.1	1.1634	1.53285	1.53968
25	Furfural-aceton .....	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sup>4</sup> O'' $\frac{3}{3}$	136.06	57.0	1.0496	1.56846	1.58197
26	Furfural-methyl-äthyl-keton <sup>66)</sup> .....	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sup>4</sup> O'' $\frac{3}{3}$	150.08	17.1	1.0823	1.57856	1.59047
27	Furfural-diäthylketon <sup>66)</sup> .....	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sup>4</sup> O'' $\frac{3}{3}$	164.10	18.0	1.0573	1.56514	1.57593
28	Furfural-pinakolin .....	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sup>4</sup> O'' $\frac{3}{3}$	178.11	15.6	1.0088	1.54248	1.55263
29	Difurfural-γ-methyl-cyclohexanon .....	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> <sup>4</sup> O'' $\frac{6}{6}$	268.13	100.1	1.1181	1.66093	1.68812

<sup>51)</sup> Bestimmungen von Hrn. H. Mauss. <sup>52)</sup> Desgl. von Hrn. O. Jordan. <sup>53)</sup> Desgl. von den Elberfelder Farbenfabriken, das andere war selbst bereitet. <sup>56)</sup> Bestimmungen von Hrn. W. Müller. <sup>58)</sup> Bestimmungen von Hrn. F. Krollpfeiffer. <sup>59)</sup> Desgl. von Hrn. B. Ottens. <sup>60)</sup> Desgl. von <sup>63)</sup> Präparate von Hrn. C. Weygand. <sup>64)</sup> Bestimmungen von Hrn. O. Jordan. <sup>65)</sup> Desgl. von

$\frac{t}{n_{\beta}}$	$\frac{t}{n_{\gamma}}$	$M_{\alpha}$		$M_{\beta}$		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		$M_{\gamma}-M_{\alpha}$		$EM_{\alpha}$	$EM_{\beta}$	$E(M_{\beta}-M_{\alpha})$	$E(M_{\gamma}-M_{\alpha})$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
I.43440	—	25.55	23.86	25.72	23.98	0.58	0.42	0.90	—	-1.69	-1.74	-0.16	— <sup>61)</sup>	1
I.49630	I.50553	25.55	27.34	25.70	27.53	0.51	0.69	0.80	1.13	+1.79	+1.83	+0.18	+0.33 <sup>52)</sup>	2
I.49582	I.50506	—	27.35	—	27.55	—	0.70	—	1.14	+1.80	+1.85	+0.19	+0.34 <sup>52)</sup>	
I.34897	I.35326	—	11.78	—	11.85	—	0.22	—	0.36	—	—	—	— <sup>53)</sup>	3
I.35412	I.35819	—	11.73	—	11.81	—	0.23	—	0.35	—	—	—	— <sup>53)</sup>	
I.36842	I.37275	—	16.41	—	16.49	—	0.30	—	0.47	—	—	—	— <sup>53)</sup>	4
I.36825	I.37247	—	16.42	—	16.50	—	0.28	—	0.45	—	—	—	— <sup>53)</sup>	
I.54207	—	—	32.02	—	32.32	—	1.00	—	—	—	—	—	— <sup>53)</sup>	5
I.34600	I.34943	—	11.055	—	11.108	—	0.174	—	0.274	—	—	—	— <sup>53)</sup>	6
I.36818	I.37185	—	15.731	—	15.804	—	0.248	—	0.391	—	—	—	— <sup>53)</sup>	7
I.39064	I.39457	—	20.304	—	20.399	—	0.318	—	0.502	—	—	—	— <sup>53)</sup>	8
I.40198	I.40608	—	24.838	—	24.961	—	0.391	—	0.618	—	—	—	— <sup>53)</sup>	9
I.39056	I.40063	—	24.834	—	24.952	—	0.386	—	0.617	—	—	—	— <sup>53)</sup>	10
—	—	31.20	<b>33.42</b>	31.41	<b>33.77</b>	0.70	—	1.13	—	+2.22	+2.36	—	— <sup>53)</sup>	11
—	—	35.79	<b>38.30</b>	36.03	<b>38.67</b>	0.77	—	1.24	—	+2.51	+2.64	—	— <sup>53)</sup>	12
—	—	44.99	<b>47.89</b>	45.27	<b>48.14</b>	0.91	—	1.47	—	+2.90	+2.87	—	— <sup>52)</sup>	13
I.46141	I.47055	29.28	30.56	29.45	30.78	0.57	0.81	0.91	1.35	+1.28	+1.33	+0.24	+0.44 <sup>54)</sup>	14
I.45883	I.46801	—	30.55	—	30.77	—	0.82	—	1.36	+1.27	+1.32	+0.25	+0.45 <sup>54)</sup>	
I.43088	I.43776	24.68	25.00	24.83	25.15	0.50	0.59	0.79	0.94	+0.32	+0.32	+0.09	+0.15 <sup>54)</sup>	15
I.43134	I.43833	—	25.08	—	25.24	—	0.58	—	0.95	+0.40	+0.41	+0.08	+0.16 <sup>56)</sup>	
I.49562	I.50332	45.48	46.35	45.72	46.65	0.81	1.02	1.31	1.64	+0.87	+0.93	+0.21	+0.33 <sup>58)</sup>	16
I.49022	—	56.32	57.47	56.61	57.85	0.97	1.30	1.57	—	+1.15	+1.24	+0.33	— <sup>58)</sup>	17
I.53119	I.54425	56.96	58.63	57.32	59.13	1.17	1.81	1.88	3.05	+1.67	+1.81	+0.64	+1.17 <sup>60)</sup>	18
I.52994	I.54064	59.92	61.30	60.29	61.77	1.22	1.64	1.95	2.70	+1.38	+1.48	+0.42	+0.75 <sup>61)</sup>	19
I.55316	I.56637	54.82	56.10	55.20	56.58	1.24	1.71	1.98	2.85	+1.28	+1.38	+0.47	+0.87 <sup>62)</sup>	20
<b>1.64944</b>	—	67.89	<b>74.66</b>	68.43	<b>75.78</b>	1.74	<b>4.26</b>	2.79	—	+6.77	+7.35	+2.52	— <sup>64)</sup>	21
<b>1.66189</b>	—	—	<b>74.54</b>	—	<b>75.68</b>	—	<b>4.31</b>	—	—	+6.65	+7.25	+2.57	— <sup>64)</sup>	
<b>1.65145</b>	—	67.89	<b>74.40</b>	68.43	<b>75.53</b>	1.74	<b>4.27</b>	2.79	—	+6.51	+7.10	+2.53	— <sup>64)</sup>	22
I.52506	I.53501	55.32	56.49	55.68	56.91	1.16	1.49	1.86	2.41	+1.17	+1.23	+0.33	+0.55 <sup>61)</sup>	23
I.55534	I.57223	56.96	59.24	57.32	59.87	1.17	2.07	1.88	3.60	+2.28	+2.55	+0.90	+1.72 <sup>62)</sup>	24
<b>1.61930</b>	—	36.93	<b>42.44</b>	37.20	<b>43.26</b>	0.86	<b>3.05</b>	1.38	—	+5.51	+6.06	+2.19	— <sup>65)</sup>	25
I.62485	—	41.53	46.05	41.81	46.83	0.93	2.97	1.50	—	+4.52	+5.02	+2.04	— <sup>65)</sup>	26
I.60674	I.64174	46.12	50.57	46.43	51.36	1.01	3.01	1.61	5.47	+4.45	+4.93	+2.00	+3.86 <sup>65)</sup>	27
I.58206	—	50.72	55.61	51.05	56.47	1.08	3.32	1.72	—	+4.89	+5.42	+2.24	— <sup>65)</sup>	28
—	—	74.08	<b>88.63</b>	74.60	<b>91.47</b>	1.70	—	2.74	—	+14.55	+16.87	—	— <sup>65)</sup>	29

Hrn. P. Heimke. <sup>54)</sup> Desgl. von Hrn. H. Westermann. <sup>55)</sup> Das eine Präparat stammte von rawski. <sup>57)</sup> Präparat von der Firma Schimmel & Co., über das Semicarbazon gereinigt.  
Hrn. G. Peters. <sup>61)</sup> Desgl. von K. v. Auwers. <sup>62)</sup> Desgl. von Hrn. B. Ottens.  
Hrn. P. Heimke. <sup>66)</sup> Über das Semicarbazon gereinigt.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t <sup>o</sup>	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>D</sub> <sup>t</sup>	n <sub>H<sub>e</sub></sub> <sup>t</sup>
30	α-Brom-isocrotonsäure .....	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O'O''Br	164.96	99.7	1.5809	1.48125	1.48546
31	α, β-Dibrom-crotonsäure .....	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O'O''Br <sub>2</sub>	243.87	100.1	1.9963	1.53012	1.53522
32	α-Cyclohexylden-propionsäure-äthylester	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O'O''	168.13	18.0	0.9989	1.48128	1.48483
33	p-Kresotinsäure-äthylester .....	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O'O''	180.10	21.1	1.1035	1.51551	1.52123
34	2.2-Diäthyl-hydrinden .....	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	174.21	13.4	0.9295	1.51406	1.51820
35	2.2.5-Triäthyl-hydrinden <sup>70)</sup> .....	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202.26	16.2	0.9178	1.51081	1.51473
36	2.2.5.6-Tetraäthyl-hydrinden <sup>70)</sup> .....	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>	230.35	14.05	0.9250	1.51323	1.51741
37	2.2.4.5.6-Pentaäthyl-hydrinden <sup>70)</sup> .....	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub>	258.39	14.1	0.9234	1.51702	1.52115
38	2.2.4.5.6.7-Hexaäthyl-hydrinden <sup>70)</sup> .....	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub>	286.38	14.3	0.9263	1.51856	1.52265
39	Phen-heptamethylen <sup>71)</sup> .....	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	146.11	16.2	0.9683	1.54364	1.54856
40	1-Methyl-3-äthyl 4-isopropyl-benzol ....	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	162.14	15.7	0.8756	1.49819	1.50227
41	Chlor-ameisensäure-methylester .....	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O'O''ClAc	94.48	16.85	1.2240	1.38667	1.38882
42	Chlor-ameisensäure-äthylester .....	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O'O''ClAc	108.50	15.05	1.1418	1.39631	1.39861
43	Chlor-ameisensäure-isobutylester .....	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O'O''ClAc	136.53	17.9	1.0425	1.40487	1.40711
44	Chlor-ameisensäure-isoamylester .....	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O'O''ClAc	150.55	15.0	1.0321	1.41681	1.41916
45	O-Benzoat des Benzoyl-malonsäure-di-äthylesters .....	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> '	368.27	99.3	1.1129	1.52243	1.52818

<sup>67)</sup> Bestimmungen von H n. H. Lorenz. <sup>68)</sup> Desgl. von Hrn. G. Peters. <sup>69)</sup> Desgl. von risch über Natrium destilliert. Kontroll-Bestimmungen lieferten fast identische Werte.

Werten prozentual verhältnismäßig groß erscheinen und daher irreführen können. Im vorliegenden Fall liegen die gefundenen Werte nur um 0.03 und 0.04 unter den berechneten; von einer ausgesprochenen Anomalie kann also nicht die Rede sein.

Möglicherweise ist auch das betreffende Präparat nicht vollkommen einwandfrei gewesen; indessen lieferte ein anderes Präparat ähnliche Werte.

„Dibenzoyl-malonsäure-diäthylester“.

Vor etwa 6 Jahren erhielt ich eine Substanz zugeschickt mit der Bitte, festzustellen, ob ihre Struktur dem in der Überschrift angegebenen Namen entspreche. Nach den Ergebnissen früherer Untersuchungen<sup>72)</sup> über vermeintliche Diacyl-malonsäure-ester war es von vornherein wahrscheinlich, daß der Körper nicht nach der Formel VI gebaut, sondern in Wirklichkeit der Benzoesäure-ester von der Enolform des Monobenzoyl-malonsäure-esters (VII) sei.



Die spektrochemische Untersuchung bestätigte diese Erwartung, denn aus den Beobachtungen berechneten sich für die beiden Formeln folgende spezifische Exaltationen:

<sup>72)</sup> B. 50, 929 [1917], 51, 1087 [1918].

t n <sub>β</sub>	n <sub>γ</sub>	M <sub>α</sub>		M <sub>D</sub>		M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>		M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>		EM <sub>α</sub>	EM <sub>D</sub>	E(M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub> )	E(M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub> )	Z:
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1.49573	—	29.20	29.71	29.38	29.93	0.61	0.76	0.98	—	+0.51	+0.55	+0.15	— <sup>67)</sup>	3c
1.54722	—	36.79	37.74	37.02	38.05	0.77	1.01	1.27	—	+0.95	+1.03	+0.24	— <sup>67)</sup>	3i
1.49303	1.50045	47.12	47.91	47.37	48.22	0.82	1.00	1.32	1.62	+0.79	+0.85	+0.18	+0.30 <sup>68)</sup>	3:
1.53590	1.55035	47.65	49.26	47.96	49.71	1.01	1.62	1.62	2.76	+1.61	+1.75	+0.61	+1.14 <sup>68)</sup>	3:
1.52792	1.53645	56.09	56.43	56.43	56.81	1.15	1.27	1.85	2.05	+0.34	+0.38	+0.12	+0.20 <sup>64)</sup>	3i
1.52426	1.53242	65.28	66.00	65.67	66.43	1.29	1.46	2.08	2.33	+0.72	+0.70	+0.17	+0.25 <sup>69)</sup>	3:
1.52679	1.53522	—	65.76	—	66.20	—	1.45	—	2.35	+0.48	+0.53	+0.16	+0.27 <sup>69)</sup>	—
1.52935	1.53776	74.48	75.23	74.90	75.74	1.43	1.65	2.31	2.67	+0.75	+0.84	+0.22	+0.36 <sup>69)</sup>	3c
1.53043	1.53878	83.67	84.66	84.14	85.23	1.57	1.83	2.54	2.97	+0.99	+1.09	+0.26	+0.43 <sup>69)</sup>	37
1.53198	1.54022	92.87	93.77	93.37	94.39	1.71	2.03	2.77	3.26	+0.90	+1.02	+0.32	+0.49 <sup>69)</sup>	38
1.56040	1.57108	46.89	47.61	47.20	47.97	1.01	1.21	1.63	1.97	+0.72	+0.77	+0.20	+0.34 <sup>81)</sup>	3:
1.51229	1.52096	53.68	54.30	54.01	54.67	1.12	1.29	1.80	2.08	+0.62	+0.66	+0.17	+0.28 <sup>69)</sup>	4c
1.39377	1.39777	18.24	18.16	18.33	18.25	0.32	0.29	0.50	0.46	-0.08	-0.08	-0.03	-0.04 <sup>69)</sup>	4i
1.40384	1.40793	22.84	22.85	22.94	22.97	0.39	0.38	0.61	0.59	+0.01	+0.03	-0.01	-0.02 <sup>69)</sup>	4:
1.41230	1.41675	32.04	32.09	32.18	32.25	0.53	0.52	0.84	0.83	+0.05	+0.07	-0.01	-0.01 <sup>65)</sup>	4:
1.42448	1.42880	36.63	36.67	36.80	36.85	0.60	0.59	0.96	0.92	+0.04	+0.05	-0.01	-0.04 <sup>69)</sup>	44
1.42187	1.42643	—	36.59	—	36.77	—	0.59	—	0.94	-0.04	-0.03	-0.01	-0.02 <sup>65)</sup>	—
1.54301	—	95.81	100.99	96.47	101.92	2.15	3.31	3.46	—	+5.18	+5.45	+1.16	— <sup>69)</sup>	4:

Hrn. F. Krollpfeiffer. <sup>70)</sup> Levysche Präparate. <sup>71)</sup> Präparat von Hrn. W. Borsche

	EΣ <sub>α</sub>	EΣ <sub>D</sub>	E(Σ <sub>β</sub> -Σ <sub>α</sub> )
Ber. für Formel I	+1.72	+1.80	+61%
„ „ „ II	+1.41	+1.48	+54%

Für einen wahren Dibenzoyl-malonester sind die gefundenen Exaltationen zu hoch; dagegen lassen sie sich zwanglos mit der zweiten Formel vereinen.

### Beobachtungsmaterial.

In der Tabelle auf S. 2138/9 und 2140/1 ist das Beobachtungsmaterial in der üblichen Weise zusammengestellt. Die Dichten sind, wie stets, auf den luftleeren Raum bezogen. Wenn für eine Verbindung mehrere Bestimmungsreihen gegeben werden, so beziehen sich diese entweder auf verschiedene Präparate, oder die Substanz wurde vor der zweiten Untersuchung noch einem weiteren Reinigungsprozeß unterworfen. Käufliche Präparate wurden frisch destilliert; bei den Nitrilen geschah dies über Phosphorperoxyd. Präparate eigener Darstellung wurden nach den Angaben in der Literatur oder nach bekannten Mustern bereitet, so daß es nicht nötig ist, Einzelheiten anzugeben.

Für die Carbylamine sind wegen der Unsicherheit ihrer Formulierung keine „theoretischen“ Werte der Mol.-Refraktion und -Dispersion berechnet. Bei den Nitrilen sind diese Werte gleichfalls weggelassen worden, weil die Bestimmungen umgekehrt zur Ableitung der Atomrefraktionen für N=C dienen.

Da die Versuchsdaten der Bestimmungen am Chinon und *m*-Xylochinon in Chinolin nicht in den Rahmen der Tabelle passen, seien sie hier vorweg mitgeteilt.

Konstanten des Chinolins:  $d_4^{14.7} = 1.0959$ . —  $n_D = 1.62051$ ,  $n_{110} = 1.62936$ ,  $n_B = 1.65162$ ,  $n_\gamma = 1.67262$  bei  $14.7^\circ$ .

13.271-proz. Lösung von Chinon in Chinolin:  $d_4^{15.9} = 1.1068$ . —  $n_D = 1.61095$ ,  $n_{110} = 1.61950$  bei  $15.9^\circ$ .

Ber. für  $C_6H_4O_2 \cdot \frac{1}{2}$ :  $M_D = 26.60$ ,  $M_D = 26.80$ . Gef.  $M_D = 28.87$ ,  $M_D = 29.16$ .

$EM_D = + 2.27$ ,  $EM_D = + 2.36$ .

21.952-proz. Lösung von *m*-Xylochinon in Chinolin:  $d_4^{15.2} = 1.1025$ . —  $n_D = 1.60118$ ,  $n_{110} = 1.60933$  bei  $15.2^\circ$ .

Ber. für  $C_8H_8O_2 \cdot \frac{1}{2}$ :  $M_D = 35.79$ ,  $M_D = 36.03$ . Gef.  $M_D = 37.47$ ,  $M_D = 37.81$ .

$EM_D = 1.68$ ,  $EM_D = + 1.78$ .

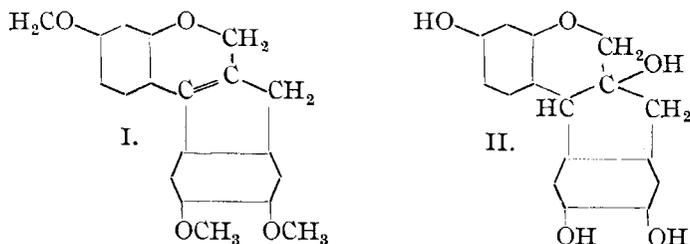
Marburg, Chemisches Institut.

### 380. P. Pfeiffer und H. Oberlin:

#### Über die Synthese eines Trimethyl-anhydro-brasilins. (V. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylin-Frage).

Vorgetragen in der Bonner Chemischen Gesellschaft am 20. Juni 1927; eingegangen am 4. August 1927.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die Synthese des Schall-Dralleschen Abbauproduktes des Brasilins, also des 7-Oxy-chromonols, beschrieben. Heute wollen wir über die Synthese des Trimethyl-anhydro-brasilins (I) berichten, einer Verbindung, die in ihrer Konstitution dem Brasilin des Rotholzes (II) schon recht nahe steht und zahlreiche interessante Umwandlungen ermöglicht, die hoffentlich zur Synthese des Brasilins selbst führen.



Unser synthetisches Trimethyl-anhydro-brasilin ist identisch mit dem schon vor längerer Zeit durch Oxydation und nachfolgende Reduktion aus dem Trimethyl-brasilin erhaltenen Trimethyl-desoxy-brasilin, dessen Konstitution bisher noch unbekannt war. Durch Oxydation ließ es sich in die Perkin-Robinsonschen Trimethyl-isobrasileinsalze überführen, für die so eine neue Synthese vorliegt.

Als Ausgangsprodukt für unsere Untersuchung diente das 3',4'-Dimethoxybenzal-7-methoxy-chromanon (III), ein Kondensationsprodukt des Vanillin-methyläthers mit dem 7-Methoxy-chromanon. Pfeiffer

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, H. Oberlin und E. Konermann, B. 58, 1947 [1925].