

sollte. Den Schmelzpunkt fanden wir, wie Jacobson und Hegershoff⁸⁾ bei 86°.

Der Tabelle II mit dem Beobachtungsmaterial schicken wir die Konstanten des als Lösungsmittel verwendeten Chinolins voraus.

Für Substanz 5: $d_4^{15.2} = 1.0958$; $n_D = 1.62032$, $n_{He} = 1.62892$, $n_B = 1.65128$ bei 15.2°. — Für Substanz 6: $d_4^{18.2} = 1.0946$; $n_D = 1.61760$, $n_{He} = 1.62630$, $n_B = 1.64851$ bei 18.2°. — Für Substanz 7: $d_4^{15.3} = 1.0980$; $n_D = 1.61828$, $n_{He} = 1.62698$, $n_B = 1.64936$ bei 15.3°.

Marburg, Chemisches Institut.

158. K. v. Auwers: Valenz und Refraktions-Äquivalente.

(Eingegangen am 29. März 1928.)

In seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Spektrochemie des Stickstoffs hat Brühl auch gelegentlich die Frage gestreift, wie sich das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen eines Elementes mit seiner Valenz ändert. Er war der Ansicht, daß Änderungen dieser Eigenschaften parallel gingen, also z. B. fünfwertiger Stickstoff höhere Atomrefraktionen besitze als dreiwertiger¹⁾. Der umgekehrte Schluß ergibt sich aus Beobachtungen von Nasini an Verbindungen mit 2-, 4- und 6-wertigem Schwefel²⁾. Eine Bestätigung brachte in neuester Zeit eine sorgfältige Arbeit von Strecker und Spitaler³⁾, in der diese Autoren nachwiesen, daß mit zunehmender Valenz die Refraktions- und Dispersions-Äquivalente des Schwefels stetig sinken. Die gleiche Erscheinung stellten sie für den Phosphor fest; auch für den Stickstoff konnte sie nachgewiesen werden, wenn auch mit geringerer Deutlichkeit. Die abweichende Ansicht Brühls fällt nicht schwer ins Gewicht, da sie im wesentlichen auf theoretischen Vorstellungen beruht und nicht durch bestimmte Tatsachen gestützt ist.

Es erhebt sich nun die Frage, ob es sich bei den interessanten, von Strecker und Spitaler an gewissen Verbindungen festgestellten Beziehungen um ein allgemein gültiges Gesetz handelt. Die Antwort wird dadurch erschwert, daß jede Änderung der spektrochemischen Konstanten einer Verbindung nicht auf Rechnung eines einzigen Bestandteils ihres Moleküls gesetzt werden darf, sondern daß sie die Summe der Wirkungen darstellt, die zwei miteinander verbundene Atome ausüben. Es ist bekanntlich willkürlich, daß wir den spektrochemischen Effekt einer Carbonylgruppe einseitig dem doppelt gebundenen Sauerstoff zuschreiben und die Änderung im Bindungszustand des Kohlenstoffs unberücksichtigt lassen. In den von Strecker und Spitaler untersuchten Fällen kommt diese Verbundenheit der Wirkung sehr anschaulich in der Verschiedenartigkeit der zahlenmäßigen Änderung zum Ausdruck, die das Refraktions- und Dispersionsvermögen von Schwefel, Phosphor und Stickstoff erleiden, wenn die Valenz dieser Elemente durch den Zutritt eines doppelt gebundenen Sauerstoffatoms um 2 Einheiten erhöht wird. Der

⁸⁾ B. **36**, 3848 [1903].

¹⁾ vergl. z. B. Ztschr. physikal. Chem. **25**, 602, 631 [1898].

²⁾ vergl. Eisenlohr, Spektrochem. organ. Verb., S. 67 [1912].

³⁾ B. **59**, 1754 [1926].

Zuschuß, den der Sauerstoff mitbringt, hält der Verminderung, die durch die Valenz-Erhöhung bedingt ist, beim Schwefel gerade die Wage; beim Phosphor mit seinen erheblich höheren Atomrefraktionen ist die Einbuße größer als der Gewinn; beim Stickstoff mit seinen verhältnismäßig niedrigen optischen Äquivalenten ist es umgekehrt. Trotz dieser Verschiedenheit des äußeren Bildes ist aber in sämtlichen Fällen die oben gekennzeichnete Beziehung zwischen Valenz und Refraktions-Äquivalenten vorhanden.

Es ist zu erwarten, daß man noch weitere derartige Beispiele finden wird. Ob aber ein strenges Gesetz vorliegt, bleibt vorläufig zweifelhaft, wie die folgende Tabelle lehrt, in der die Mol-Refraktionen und -Dispersionen einer Reihe zusammengehöriger Verbindungen mit 3- und 5-wertigem Stickstoff zusammengestellt sind.

Tabelle I.

Nr.	Formel	M_z	M_D	$M_3 - M_\alpha$
1	$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH_3$ \ddot{O}	42.83	43.41	2.25
2	$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH_3$	39.19	39.57	1.35
		+3.64	+3.84	+0.90
3	$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ \ddot{O}	64.26	65.28	3.97
4	$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$	61.70	62.57	3.24
		+2.56	+2.71	+0.73
5	$C_6H_4Cl \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ \ddot{O}	68.57	69.55	4.23
6	$C_6H_4Cl \cdot CH : N \cdot C_6H_5$	65.94	66.86	3.46
		+2.63	+2.69	+0.77
7	$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot OCH_3$ \ddot{O}	44.83	45.33	1.74
8	$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot OCH_3 (\alpha)$	41.65	42.08	1.56
		+3.18	+3.25	+0.18
9	$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot OCH_3$ \ddot{O}	44.83	45.33	1.74
10	$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot OCH_3 (\beta)$	41.42	41.84	1.50
		+3.41	+3.49	+0.24
11	$CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ $\ddot{N} \cdot O \cdot \ddot{N} : O$	27.35	27.54	0.70
12	$CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ $\ddot{N} \cdot O \cdot \ddot{N}$	23.87	23.99	0.42
		+3.48	+3.55	+0.28
13	$C_6H_5 \cdot C : N : O$	33.03	33.36	1.14
14	$C_6H_5 \cdot C : N$	31.34	31.62	0.96
		+1.69	+1.74	+0.18

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Formel	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
15	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\ddot{\text{O}}$	62.64	63.66	
16	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\frac{62.07}{+0.57}$	$\frac{63.05}{+0.61}$	
17	$o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot o$ $\ddot{\text{O}}$	70.93		
18	$o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot o$	$\frac{72.12}{-1.19}$		
19	$m\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot m$ $\ddot{\text{O}}$	72.82	73.93	
20	$m\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot m$	$\frac{72.37}{+0.45}$	$\frac{73.83}{+0.10}$	
21	$p\text{-HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\ddot{\text{O}} (\ddot{\text{O}})$	66.21	67.88	
22	$p\text{-HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\frac{67.23}{-1.02}$	$\frac{69.31}{-1.43}$	
23	$p\text{-C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\ddot{\text{O}} (\ddot{\text{O}})$	76.65	78.13	
24	$p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\frac{76.58}{+0.07}$	$\frac{78.49}{-0.36}$	

Betrachten wir zunächst das Verhältnis von Azoxy- zu Azo-körpern (Nr. 15—24)! So regellos es erscheint, stimmt es doch im wesentlichen zu den Beobachtungen von Strecker und Spitaler, denn in keinem Fall erhöht das zutretende Sauerstoffatom die Molrefraktion in dem Maße, wie es den Atomrefraktionen des doppelt gebundenen Sauerstoffs entsprechen würde. Das deutet darauf hin, daß auch bei diesen Verbindungen 5-wertiger Stickstoff kleinere Atomrefraktionen besitzt als 3-wertiger. Daß in einzelnen Fällen die Molrefraktion des Azoxykörpers auffallend tief unter der des Azokörpers liegt, wird vermutlich auf Besonderheiten in der Struktur jener Azoxyverbindungen zurückzuführen sein. In der voranstehenden Arbeit wurde bereits darauf hingewiesen, daß das *o*-Azoxytoluol unter den einfachen Azoxyderivaten in optischer Beziehung eine vorläufig nicht zu erklärende Ausnahmestellung einnimmt. Diese macht sich natürlich auch beim Vergleich mit der zugehörigen Azoverbindung geltend.

Bemerkenswerter ist die starke Erhöhung, die das molekulare Brechungsvermögen erfährt, wenn an den Stickstoff eines Benzyliden-amins oder eines Oxim-*O*-äthers ein Sauerstoffatom tritt (Nr. 1—10). Der Zuwachs ist in allen Fällen größer als die Atomrefraktionen des Carbonyl-Sauerstoffs, bei den gemischt aliphatisch-aromatischen Substanzen sogar sehr erheblich. Daß die sauerstoff-haltigen Verbindungen wirklich die angegebene Kon-

stitution besitzen, ist nicht zu bezweifeln⁴⁾. Von einer besonders losen Bindung und damit ungenügenden Absättigung des Sauerstoffs kann nach dem chemischen Verhalten jener Substanzen nicht die Rede sein. So fehlt es zunächst an einer befriedigenden Erklärung der Erscheinung. Vor allem aber wird man Bedenken tragen, auch hier die Valenz-Erhöhung beim Stickstoff mit einer Verminderung seiner Atomrefraktionen in Verbindung zu bringen, da dadurch die tatsächlich eintretende Erhöhung der Molrefraktion nur noch rätselhafter würde. Vielmehr wird man mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß, aus vorläufig unbekanntem Gründen, bei diesen Verbindungen die optischen Konstanten des Stickstoffs gleich bleiben oder sogar eine gegenteilige Änderung erleiden. Freilich wird es schwer sein, diese Frage auf experimentellem Wege zu entscheiden. Bei der Unsicherheit dieser Verhältnisse hat es keinen Zweck, schon jetzt auf andere Einzelheiten einzugehen.

Die Buntheit der gesamten Erscheinungen paßt so recht zum spektrochemischen Charakter des Stickstoffs, dessen Vielseitigkeit und Wandelbarkeit ebenso interessant für die Forschung, wie erschwerend für die praktische Verwertung der Spektrochemie ist.

Zwei Verbindungen der Tabelle verdienen noch ein paar Worte:

Der Übergang vom Dimethyl-furazan (Nr. 12) zum Dimethyl-furoxan (Nr. 11) ist von der gleichen auffallenden Erhöhung der Molrefraktion begleitet, wie sie bei den oben besprochenen Körpern auftritt. Diese Gleichheit läßt auf analoge Struktur-Unterschiede schließen und spricht somit zugunsten der in der Tabelle für das Furoxan gewählten Formulierung. Das daneben noch zur Wahl stehende Symbol mit der Atomgruppierung I verliert unter diesem Gesichtspunkt an Wahrscheinlichkeit⁵⁾.



Einen besonderen Fall stellt das Benzonitril-oxyd (Nr. 13) dar. Neben der in der Tabelle benutzten Formel kommt noch die Ringformel II in Betracht. Werner⁶⁾, der Entdecker des Körpers, bevorzugte das erste Symbol, während Wieland⁷⁾, der die Verbindung eingehend studierte, für die zweite Formel eintrat. Maßgebend war dabei für Werner die große Polymerisationsfähigkeit der Substanz, für Wieland ihr verhältnismäßig geringes Additionsvermögen. Berechnet man die Mol-Refraktion und -Dispersion für die Dreiring-Formel und vergleicht diese Werte mit den gefundenen, so ergibt sich Folgendes:

	M_a	M_D	$M_p - M_a$
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{N} = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{N}$ (119.05)	32.90	33.17	0.88
Gef.	33.03	33.36	1.14
EM	+0.13	+0.19	+0.26
EΣ	+0.11	+0.16	+30%.

Daß der Zutritt eines ringförmig gebundenen Sauerstoffatoms die Wirkung der im Molekül vorhandenen Konjugation hinsichtlich des Brechungsvermögens völlig vernichten sollte, ist nach allen bisherigen Erfahrungen so

⁴⁾ vergl. B. 57, 446 [1924].

⁵⁾ vergl. B. 60, 2123 [1927].

⁶⁾ B. 27, 2200 [1894].

⁷⁾ B. 40, 1667 [1907], 42, 803 [1909].

unwahrscheinlich, daß die Dreiring-Formel vom spektrochemischen Standpunkt aus abzulehnen ist.

Das andere Symbol verträgt sich dagegen mit den optischen Eigenschaften des Körpers. Der Vergleich der Mol-Refraktion und -Dispersion des Benzonitril-oxyds mit den entsprechenden Konstanten des Benzonitrils macht es wahrscheinlich, daß in diesem Fall die Atomrefraktionen des Stickstoffs bei dessen Übergang in den fünfwertigen Zustand etwas gesunken sind.

Von großem Interesse wäre es gewesen, die Oxyde tertiärer Amine optisch untersuchen zu können. Leider konnte unter diesen sehr hygroskopischen Substanzen keine gefunden werden, die sich zur Untersuchung in homogenem Zustand geeignet hätte.

Daß auch beim Kohlenstoff die Atomrefraktionen der höheren Valenzstufe kleiner sind, hat bekanntlich Scheibler⁸⁾ am Kohlenoxyd-diäthylacetal festgestellt. Sehr deutlich wird dies, wenn man die molekulare Refraktion und Dispersion dieses Körpers mit der des Kohlensäure-diäthylesters⁹⁾ vergleicht.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Kohlensäure-diäthylester	28.24	28.36	0.41	0.64
Kohlenoxyd-diäthylacetal	29.81	29.94	0.47	0.74
	-1.57	-1.58	-0.06	-0.10

Der Zutritt des Sauerstoffatoms setzt also das Brechungsvermögen erheblich herab, indem der Kohlenstoff dadurch aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand übergeht.

Andere Verhältnisse findet man bei der Umwandlung von Isonitrilen in Isocyan-säure-ester. Über die Spektrochemie der Isonitrile wurde kürzlich berichtet¹⁰⁾. Von den Estern war bisher nur das Phenylderivat — von Brühl — optisch untersucht worden. Kontrollbestimmungen lieferten Daten, die mit den seinigen so gut wie identisch waren; außerdem wurden neu das Methyl- und das Äthylisocyanat untersucht.

In der folgenden Zusammenstellung sind für die Ester die Mittelwerte aus je 2 gut übereinstimmenden Beobachtungsreihen eingesetzt worden.

Tabelle II.

Name	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Methyl-isocyanat	13.31	13.39	0.24	0.38
Methyl-carbylamin	11.76	11.83	0.23	0.36
	+1.55	+1.56	+0.01	+0.02
Äthyl-isocyanat	18.16	18.26	0.31	0.49
Äthyl-carbylamin	16.42	16.50	0.29	0.46
	+1.74	+1.76	+0.02	+0.03
Phenyl-isocyanat	33.64	33.94	1.03	1.66
Phenyl-carbylamin	32.02	32.32	1.00	—
	+1.62	+1.62	+0.03	—

⁸⁾ B. 59, 1031 [1926].⁹⁾ Brühl, A. 203, 24 [1880].¹⁰⁾ B. 60, 2125 [1927].

Daß die Anlagerung von Sauerstoff bei den Isonitrilen eine so ganz andersartige optische Wirkung hat als beim Kohlenoxyd-diäthylacetal ist nicht überraschend. Wie seinerzeit dargelegt wurde, kann man aus dem spektrochemischen Verhalten der Carbylamine den Schluß ziehen, daß ihr endständiges Kohlenstoffatom weder ausgesprochen zwei- noch vierwertig sei. Es findet dementsprechend beim Übergang eines Isonitrils in einen Isocyansäure-ester nicht die schroffe Valenz-Änderung statt wie bei der Verwandlung des Kohlenoxyd- in das Kohlensäure-Derivat, und so wird der Zuwachs im Brechungsvermögen, den das herantretende Sauerstoffatom bringen sollte, nur zum Teil durch die Änderung im Charakter des Kohlenstoffatoms aufgehoben. Hinsichtlich des Zerstreungsvermögens neutralisieren sich dagegen die beiden Einflüsse.

Ähnlich ist das Verhältnis zwischen Isonitrilen und Senfölen. Ich habe mich damit begnügt, einige Beobachtungsreihen von Nasini und Scala¹¹⁾ neu zu berechnen und Kontrollbestimmungen am Phenylsenföl ausführen zu lassen. Die gefundenen Werte sind mit denen der entsprechenden Carbylamine hier zusammengestellt.

Tabelle III.

Name	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Methyl-senföl	20.80	20.98	0.61
Methyl-carbylamin	11.76	11.83	0.23
	+9.04	+9.15	+0.38
Äthyl-senföl	26.02	26.22	0.72
Äthyl-carbylamin	16.42	16.50	0.29
	+9.60	+9.72	+0.43
Phenyl-senföl	43.08	43.60	1.88 ¹²⁾
Phenyl-carbylamin	32.02	32.32	1.00
	+11.06	+11.28	+0.88

Der Anstieg im Brechungsvermögen vom Isonitril zum Senföl entspricht ungefähr den Refraktions-Äquivalenten von S'' ; über die Dispersion läßt sich nicht sicher urteilen¹³⁾.

Die optischen Beziehungen zwischen Isocyansäure-estern und Senfölen einerseits, Isonitrilen andererseits sprechen somit dafür, daß in den Isonitrilen der Kohlenstoff der Gruppe NC dem vierwertigen Zustand näher ist als dem zweiwertigen.

Daß Änderungen der Valenz-Betätigung des Kohlenstoffs von solchen seiner optischen Eigenschaften begleitet sind, gehört zu den ältesten Er-

¹¹⁾ Gazz. chim. Ital. **17**, I 66 [1887].

¹²⁾ Mittelwerte.

¹³⁾ Beiläufig sei bemerkt, daß die Senföle höheres Brechungs- und Zerstreungsvermögen besitzen als die isomeren Rhodanalkyle, was schon Nasini und Scala hervorgehoben haben. Die folgenden beiden Paare von Verbindungen mögen als Beispiele dienen.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Methyl-senföl	20.80	20.98	0.61
Methyl-rhodanid	18.90	19.01	0.39
Äthyl-senföl	26.02	26.22	0.72
Äthyl-rhodanid	23.80	23.93	0.47

fahrungen auf dem Gebiet der Spektrochemie, denn die „Inkrement“ für die doppelte und dreifache Bindung sind ja nichts anderes als ein Ausdruck dafür. Auch wenn man in Olefinen und Acetylenen samt ihren Derivaten nicht drei- oder zweiwertigen Kohlenstoff annehmen will, steht man doch vor der Tatsache, daß die als doppelt und dreifach untereinander verbunden angesehenen Atome ihre Affinität nicht voll zur Auswirkung bringen und den Kohlenstoff als ein Element niedrigerer Valenz erscheinen lassen. Stellt man, wie es schon Scheibler getan hat, die Atomrefraktion des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen Bindungsformen für die rote Wasserstoff-Linie nebeneinander, so erhält man folgende Reihe:

	C—C	C=C	C≡C	CII
H _a	2.413	3.256	3.577	5.95.

Der große Sprung zwischen den beiden letzten Gliedern ist durchaus verständlich, denn im Kohlenoxyd-diäthylacetal sind 2 Valenzen des Kohlenstoffatoms noch voll verfügbar, während in den Olefin- und Acetylen-Derivaten eine mehr oder weniger weitgehende gegenseitige Absättigung dieser für andere Zwecke nicht benutzten Bindungseinheiten stattfindet, so daß, ähnlich wie in den Isonitrilen, ein Zustand entsteht, der zwischen dem der Zwei- und der Vierwertigkeit liegt, dem letzteren jedoch stärker angenähert ist.

Im allgemeinen bestätigen die im Vorstehenden besprochenen Tatsachen den Satz, daß das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen organischer Verbindungen mit dem Grad ihrer Ungesättigtkeit steigt und fällt — eine Regel, die zu den praktisch wertvollsten der Spektrochemie gehört. Darnach sollten bei allen Elementen mit wechselnder Valenz die niedrigeren Valenzstufen größere optische Äquivalente besitzen als die höheren. Wieweit dies in Wirklichkeit zutrifft, läßt sich zur Zeit nicht beurteilen, da es noch an genügendem experimentellen Material fehlt. Vor allem müssen an möglichst einfach gebauten Verbindungen weitere Versuche angestellt werden, denn bei den im ersten Teil von Tabelle I aufgeführten Verbindungen, deren Molrefraktionen anscheinend der in Frage stehenden Regel widersprechen, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, ob ihr abnormes Verhalten dem Stickstoff zur Last fällt oder auf andere Gründe zurückzuführen ist.

Das

Beobachtungsmaterial

ist zum allergrößten Teil bereits früher oder in den beiden voranstehenden Arbeiten veröffentlicht worden. Die wenigen, neu untersuchten Substanzen wurden nach bekannten Vorschriften bereitet. Präparate von Methyl- und Äthyl-isocyanat stellte Hr. K. H. Slotta freundlichst zur Verfügung, wofür ich ihm wärmsten Dank sage. Die Sorge, daß die Untersuchung des sehr zur Polymerisation neigenden Benzonitril-oxyds auf Schwierigkeiten stoßen würde, erwies sich als unbegründet; nur mußte bei nicht zu hoher Temperatur und rasch gearbeitet werden.

Für das [*o*-Chlor-benzyliden]-anilin und das Benzonitril werden nachstehend neben den Beobachtungsdaten auch die aus ihnen berechneten Werte aufgeführt, damit die Ergebnisse mit den Beobachtungen an ähnlichen Verbindungen verglichen werden können. Für die Isocyanate und das Benzonitril-oxyd gebe ich dagegen hier nur die für Dichte und Brechungs-

indices beobachteten Werte wieder, da die Molrefraktionen schon oben mitgeteilt wurden, und ein Vergleich mit „theoretischen“ Werten bei der Eigenart der Körper nicht angezeigt erscheint.

Hrn. Dr. Heimke, der die Beobachtungen mit gewohnter Sorgfalt ausführte, sage ich hierfür meinen besten Dank.

[o-Chlor-benzyliden]-anilin¹⁴⁾.

$d_4^{14.6} = 1.1857$. — $d_4^{20} = 1.180$. — $n_D = 1.64544$, $n_{He} = 1.65689$, $n_3 = 1.68890$ bei 14.6°. — $n_{He}^{20} = 1.6545^{15)}$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. f. $C_{13}H_{10}C=N=CCl$ $\left \frac{6}{6} \right $ (215.55)	62.37	62.90	1.65
Gef.	65.94	66.86	3.46
EM	+3.57	+3.96	+1.81
$E\Sigma$	+1.66	+1.84	+110 %.

Benzonitril.

$d_4^{11.6} = 1.0109$. — $d_4^{20} = 1.003$. — $n_D = 1.52694$, $n_{He} = 1.53258$, $n_\beta = 1.54640$, $n_\gamma = 1.55868$ bei 11.6°. — $n_{He}^{20} = 1.5288$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_5N \equiv C$ $\left \frac{3}{3} \right $ (103.05)	30.46	30.69	0.76	1.21
Gef.	31.34	31.62	0.96	1.56
EM	+0.88	+0.93	+0.20	+0.35
$E\Sigma$	+0.85	+0.90	+26 %	+29 %

Die Werte stimmen gut mit den Angaben Brühls¹⁶⁾ überein.

Methyl-isocyanat¹⁷⁾.

Ia. $d_4^{14.9} = 0.9744$. — $d_4^{20} = 0.970$. — $n_D = 1.37182$, $n_{He} = 1.37400$, $n_3 = 1.37915$, $n_\gamma = 1.38365$ bei 14.9°. — $n_{He}^{20} = 1.3717$.

Ib. $d_4^{15.7} = 0.9670$. — $d_4^{20} = 0.963$. — $n_D = 1.36946$, $n_{He} = 1.37168$, $n_3 = 1.37662$, $n_\gamma = 1.38087$ bei 15.7°. — $n_{He}^{20} = 1.3697$.

Äthyl-isocyanat¹⁷⁾.

Ia. $d_4^{15.7} = 0.9065$. — $d_4^{20} = 0.903$. — $n_D = 1.38036$, $n_{He} = 1.38262$, $n_3 = 1.38756$, $n_\gamma = 1.39179$ bei 15.7°. — $n_{He}^{20} = 1.3807$.

Ib. $d_4^{14.4} = 0.9063$. — $d_4^{20} = 0.902$. — $n_D = 1.37986$, $n_{He} = 1.38194$, $n_3 = 1.38709$, $n_\gamma = 1.39133$ bei 14.4°. — $n_{He}^{20} = 1.3794$.

Phenyl-isocyanat¹⁸⁾.

$d_4^{11.6} = 1.1010$. — $d_4^{20} = 1.093$. — $n_D = 1.53453$, $n_{He} = 1.54032$, $n_3 = 1.55425$, $n_\gamma = 1.56678$ bei 11.6°. — $n_{He}^{20} = 1.5365$.

Phenyl-senföl¹⁹⁾.

$d_4^{20.3} = 1.1303$. — $d_4^{20} = 1.131$. — $n_D = 1.63972$, $n_{He} = 1.64974$, $n_\beta = 1.67519$, $n_\gamma = 1.69943$ bei 20.3°. — $n_{He}^{20} = 1.6499$.

Die Daten stimmen gut mit den Beobachtungen der italienischen Forscher überein.

¹⁴⁾ Bamberger und Müller, A. **313**, 118 [1900].

¹⁵⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. H. Mauss.

¹⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. **16**, 223 [1895].

¹⁷⁾ Vor der zweiten Untersuchung wurde das Präparat frisch destilliert.

¹⁸⁾ vergl. Brühl, Ztschr. physikal. Chem. **16**, 217 [1895].

¹⁹⁾ vergl. Nasini und Scala, Gazz. chim. Ital. **17**, 70 [1887].

Benzonitril-oxyd.

I. $d_4^{12.2} = 1.2190$. — $d_4^{20} = 1.210$. — $n_D = 1.58948$, $n_{H\alpha} = 1.59687$, $n_{\beta} = 1.61475$ bei 12.2° . — II. $d_4^{12.3} = 1.2154$. — $d_4^{20} = 1.207$. — $n_D = 1.59114$, $n_{H\alpha} = 1.59860$, $n_{\beta} = 1.61673$ bei 12.3° .

Die Bestimmungen beziehen sich auf 2 verschiedene Präparate, die beide nach der Wielandschen Vorschrift dargestellt worden waren.

Marburg, Chemisches Institut.

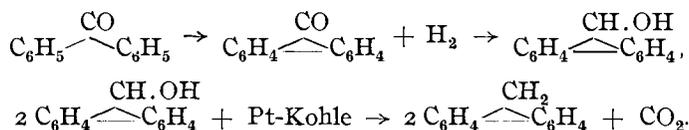
159. N. D. Zelinsky und M. W. Gawerdowskaja:
Bildung von kondensierten Ringsystemen bei der Dehydrogenisations-
Katalyse, II.: Aktivierte Kohle als Reduktionsmittel.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 4. April 1928.)

In der vorausgegangenen Arbeit¹⁾ haben Zelinsky, Titz und Gawerdowskaja nachgewiesen, daß Di-cyclohexyl-methan unter dem Einfluß der Dehydrogenisations-Katalyse nicht 12, sondern 14 H-Atome verliert, so daß an Stelle des zu erwartenden Diphenyl-methans Fluoren entsteht. Letzteres bildet sich analog auch aus Diphenyl-methan. Somit bewirkt platinierter aktive Kohle schon bei nicht sehr hoher Temperatur einen Verlust von 2 H-Atomen aus Phenylresten und führt zur Bildung des kondensierten Fluoren-Systems. Dibenzyl gibt unter gleichen Kontakt-Bedingungen mit platinierter Kohle unter Verlust von 4 H-Atomen Phenanthren.

Die Dehydrogenisation des Di-cyclohexyl-ketons, sowie des Diphenylketons führte uns wiederum zum Fluoren. Im letzteren Fall war keine Wasserstoff-Entwicklung zu bemerken, die Kondensation der aromatischen Ringe erfolgte also unter gleichzeitiger Reduktion der Carbonylgruppe. Den Übergang vom Diphenylketon zum Fluoren stellen wir uns wie folgt vor:



Das intermediär entstehende Fluorenol wird also von der platinieren Kohle bis zum Kohlenwasserstoff reduziert.

Diese Beobachtung lenkte unsere Aufmerksamkeit auf die Wirkung der platinieren Kohle und weiterhin der gewöhnlichen aktivierten Kohle auf fett-aromatische Alkohole. Als erstes Objekt in dieser Richtung diente uns das Triphenyl-carbinol (Tritanol).

I. Das Triphenyl-carbinol wurde mit platinierter Kohle in Kontakt gebracht. Wir erwarteten in diesem Falle die Bildung eines kondensierten Systems unter gleichzeitiger Reduktion, d. h. die Entstehung von 9-Phenylfluoren. Der Versuch lehrte aber, daß die Reduktion zwar stattfand, die erwartete Kondensation aber ausblieb. Leitet man Triphenyl-carbinol-

¹⁾ B. 59, 2590 [1926].