

in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, wäßrigem Alkali, sehr schwer löslich in Petroläther. Schmp. 136°. Ausbeute 90% d. Th.

3.96 mg Sbst.: 11.02 mg CO<sub>2</sub>, 1.595 mg H<sub>2</sub>O. — 20.990 mg Sbst.: 15.320 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 76.32, H 4.27, S 9.71. Gef. C 75.90, H 4.5, S 10.02.

Verseifung des Thiol-kohlensäure-β-naphthylesters (VI).

2.0 g des in der Überschrift genannten Esters (1 Mol.) wurden in 30 ccm heißem Alkohol gelöst und zur heißen Lösung 4 Mol. NaOH in konz. wäßriger Lösung hinzugesetzt. Man kochte 2 Stdn. am Rückflußkühler, ließ erkalten und filtrierte vom ausgefallenen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ab. Das Filtrat wurde mit wäßriger Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und hierauf im Vakuum bis fast zur Trockne gebracht. Man gab 3 Mol. *n*-NaOH hinzu, wobei zum größten Teil Lösung eintrat, und saugte durch die Lösung einen lebhaften Luftstrom, bis beim weiteren Durchsaugen sich nichts mehr abschied.

Der Niederschlag (0.5 g) wurde abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es erwies sich als Di-β-naphthylsulfid. Schmp. 140°; Schmp.-Mischprobe mit einem Präparat, welches aus käuflichem β-Thionaphthol durch Luft-Oxydation gewonnen war, gab keine Depression.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 75.5, H 4.4, S 20.1. Gef. C 75.2, H 4.7, S 20.3.

Aus der alkalischen Mutterlauge fiel nach Zusatz von wäßriger Salzsäure β-Naphthol aus. Schmp. 123° (Misch-Schmelzprobe mit käuflichem gereinigten Präparat gab keine Depression).

## 24. W. Krestinski und Nina Perssianzewa: Über die Lichtbrechung der Lösungen einiger γ-Glykole der Acetylen- und der gesättigten Reihe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forst-Instituts in Leningrad.]  
(Eingegangen am 24. Juni 1929.)

Bei der Untersuchung des chemischen Verhaltens der γ-Glykole der Acetylen-Reihe wird die Aufmerksamkeit auf einige Reaktionen gelenkt, die in der Struktur dieser Verbindungen keine genügende Erklärung finden. Jozitsch hatte bereits nachgewiesen, daß diese Verbindungen nur ein Molekül Brom addieren; später wurde dies von Dupont<sup>1)</sup> bestätigt, wobei sich herausstellte, daß die erhaltenen Dibromide sich wie völlig gesättigte Verbindungen verhalten. Die in diesen Glykolen angenommene dreifache Bindung zeigt mithin in bezug auf Brom eine unerwartete Passivität.

Noch deutlicher tritt diese Passivität zutage, wenn man Halogenwasserstoffsäuren auf die Glykole einwirken läßt. Wie die Beobachtungen von Dupont<sup>1)</sup>, von Salkind und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup>, sowie die in unserem Laboratorium<sup>3)</sup> gemachten gezeigt haben, pflegt die Einwirkung der Halogenwasserstoffe sich nicht gegen die dreifache Bindung, sondern gegen die Hydroxylgruppen zu richten, wobei stets ein Gemisch isomerer Dihalogenide gesättigten Charakters erhalten wird, obgleich die mehrfachen Bindungen formell weiter bestehen.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] **30**, 485—487 [1913].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1039—1061 [1926].

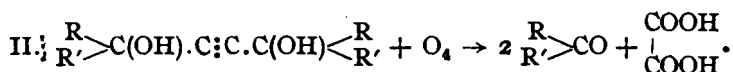
<sup>3)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1067—1077 [1926].

Analoge Produkte erhält man bei der Einwirkung von Phosphorhalogeniden auf die Glykole<sup>1)</sup>.

Die Struktur dieser Verbindungen ist in vielen Fällen noch nicht ausreichend geklärt; es unterliegt aber keinem Zweifel, daß wenn auch einige von ihnen die Acetylen-Gruppierung noch enthalten, diese doch außerordentlich labil ist und sich leicht zu stabileren Formen isomerisiert. Die in unserem Laboratorium am Tetramethyl-butindiol ausgeführte Untersuchung dieses Verhaltens zeigt, mit welcher Leichtigkeit diese Umwandlungen vor sich gehen. Man kann sagen, daß es schwer fällt, aus der Struktur der erhaltenen Dihalogenide sich eine Vorstellung zu machen von der Struktur der Verbindungen, aus denen sie entstanden sind. Hier herrschen nicht minder verwickelte Verhältnisse als z. B. in der Terpenreihe.

Die Anlagerung des Wasserstoffs an die  $\gamma$ -Glykole der Acetylen-Reihe bildete den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen von Salkind und seinen Mitarbeitern; es hat sich erwiesen, daß auch in diesem Fall unter der katalytischen Wirkung des kolloiden Palladiums, und sogar des Platinmohrs, der schnelle Verlauf der Reaktionen entsprechend der einfachen Gleichung erster Ordnung eine Seltenheit, eine Ausnahme bildet. Indessen war man bisher der Ansicht, daß die Reaktionen, bei denen fein verteilte Metalle als Katalysatoren dienen, normal, d. h. entsprechend der einfachen logarithmischen Formel verlaufen. Diese Ansicht vertraten z. B. Bredig in seinen bekannten Arbeiten über kolloide Metall-Lösungen und S. Fokin beim Hydrieren ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von Platinmohr.

Eigenartig sind auch die Resultate, die man beim Oxydieren der Glykole mit wäßrigen Kaliumpermanganat-Lösungen erhält. Dupont<sup>4)</sup> hat gezeigt, daß die Oxydation gleichzeitig nach zwei Schemen verläuft, wobei das zweite oft vorwiegt:



Im Falle des Tetramethyl-butindiols konnten wir diese Beobachtung bestätigen<sup>5)</sup>.

Die angeführten Beispiele dürften genügen, um zu zeigen, wie eigenartig und mitunter überraschend sich diese Verbindungen in chemischer Hinsicht verhalten. Bei der Betrachtung dieser Verhältnisse tauchte der Gedanke auf, ob es nicht möglich sei, daß die Glykole in ihren Lösungen teilweise einer Tautomerisierung bis zum Gleichgewichtszustande unterliegen. Das gab auch den Anlaß zur Ausführung der vorliegenden Arbeit. Selbstverständlich hatten wir berücksichtigt, daß den Bestimmungen des Lichtbrechungsvermögens in Lösungen nicht die Bedeutung beigemessen werden kann, wie man sie hätte erwarten können, wenn die reinen Verbindungen in verflüssigtem Zustand untersucht worden wären, da mit dem Einfluß des Lösungsmittels gerechnet werden muß. Es schien uns aber möglich zu sein, die Versuche derart durchzuführen, daß die Größenordnung der Werte, die dem Lösungsmittel und den zu untersuchenden

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 80, 528—531 [1913].

<sup>5)</sup> B. 59, 1936 [1926].

## Analysen

Tetramethyl-butindiol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \vdash \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ .....
Tetramethyl-butandiol, $(\text{CH}_3)_4\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ .....
Tetraäthyl-butindiol, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \vdash \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .....
Tetraäthyl-butandiol, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .....
Diisobutyl-butindiol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \vdash \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .....
Dimethyl-diäthyl-butindiol, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \vdash \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ .....
2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .....

Substanzen zugute kommen, bis zu einem gewissen Grade geschätzt werden könne.

Am Beispiel des Diisobutyl-butindiols,  $(\text{CH}_3)_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \vdash \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (s. Tab. I), das ein flüssiges Gemisch zweier stereoisomerer Formen darstellt, wurde das Lichtbrechungsvermögen einerseits in Lösungen, andererseits ohne Lösungsmittel untersucht. Wie leicht ersichtlich, wurden nur im Äthylacetat für die Molekularrefraktion Exaltationen, durchschnittlich von der Größenordnung 0.4, erhalten. Für die übrigen Lösungsmittel (Amylalkohol, Cyclohexanon und Anilin) betragen die Differenzen zwischen den in Lösungen und den ohne Lösungsmittel durchgeführten Beobachtungen durchschnittlich  $\pm 0.1$ .

Wie ferner aus den Tabellen zu ersehen ist, wurden die Beobachtungen in allen Fällen für einander ziemlich nahestehende Konzentrationen durchgeführt. Im Falle zweier anderer Glykole, des Tetramethyl-butindiols,

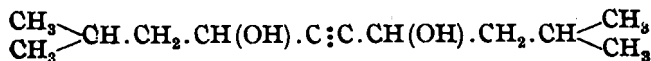
Tabelle I.

Lösungs- mittel	% Glykol	$d_4^{20}$ d. Lsg.	$d_4^{20}$ d. Lösungs- mittels	$n$ der Lösung			
				$n_\alpha$	$n_D$	$n_\beta$	$n_\gamma$
	100	0.9188	—	1.45621	1.45874	1.46503	1.47030
Amylalkohol	12.21	0.8254	0.8134	1.41149	1.41348	1.41863	1.42268
Cyclo- hexanon	12.84	0.9444	0.9471	1.44940	1.45184	1.45798	1.46298
Äthylacetat	13.72	0.9031	0.8999	1.38263	1.38461	1.38915	1.39316
Anilin ....	10.25	1.0112	1.0219	1.56516	1.57155	1.58801	—

	Schmp.	g Stbst.	g CO <sub>2</sub>	g H <sub>2</sub> O	Berechnet		Gefunden	
					C	H	C	H
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	95°	0.2237	0.5531	0.1915	67.61	9.86	67.43	9.58
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	90°	0.2010	0.4818	0.2241	65.75	12.33	65.37	12.38
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	74°	0.1601	0.4291	0.1584	72.73	11.11	73.09	11.07
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	70°	0.0730	0.1912	0.0841	71.28	12.87	71.45	12.92
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	Sdp. <sub>15</sub> 159–160°	0.2838	0.7468	0.2846	72.73	11.11	71.67	11.22
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	55°	0.9935	0.2415	0.0882	70.59	10.59	70.44	10.54
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	52°	0.1287	0.3100	0.1410	65.69	12.41	65.69	12.26

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).C:C.C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, und des analogen Tetraäthyl-butindiols, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).C:C.C(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wurden in den gleichen Lösungsmitteln und bei den entsprechenden Konzentrationen Parallelbeobachtungen an den ihnen entsprechenden gesättigten  $\gamma$ -Glykolen, die speziell aus den Bernstein-säure-estern durch Einwirkung von Methyl- und Äthylmagnesiumjodid synthetisiert worden sind, angestellt.

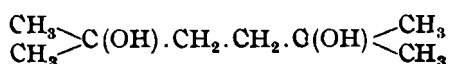
Will man annehmen, daß der Einfluß der Lösungsmittel bei diesen beiden Acetylen-glykolen dieselbe Größenordnung hat, wie beim Diisobutyl-butindiol, so muß die Differenz zwischen den beobachteten und den errechneten Größen der Molekularrefraktion paarweise für die  $\gamma$ -Glykole der Acetylen-Reihe und die ihnen entsprechenden gesättigten Diole ganz auf den Unterschied in ihrer Struktur, also auf die mehrfachen Bindungen, bezogen werden. Die Ergebnisse der Beobachtungen sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Außer den obengenannten Glykolen wurden noch untersucht das *symm.* Dimethyl-



n des Lösungsmittels					M <sub>a</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>g</sub>	M <sub>7</sub>	M <sub>7</sub> -M <sub>a</sub>
n <sub>a</sub>	n <sub>D</sub>	n <sub>g</sub>	n <sub>7</sub>						
—	—	—	—	Gef.	58.60	58.88	59.58	60.16	1.56
				Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>   I	58.36	58.66	59.36	59.90	1.54
				Diff.	+0.24	+0.22	+0.22	+0.26	+0.02
1.40570	1.40774	1.41251	1.41661	Gef.	58.70	58.86	59.78	60.19	1.49
				Ber.	58.36	58.66	59.36	59.90	1.54
				Diff.	+0.34	+0.20	+0.42	+0.29	-0.05
1.44820	1.45054	1.45639	1.46121	Gef.	58.24	58.58	59.46	60.14	1.90
				Ber.	58.36	58.66	59.36	59.90	1.54
				Diff.	-0.12	-0.08	+0.10	+0.24	+0.36
1.37073	1.37239	1.37696	1.38045	Gef.	58.93	59.40	59.86	60.70	1.77
				Ber.	58.36	58.66	59.36	59.90	1.54
				Diff.	+0.57	+0.74	+0.50	+0.80	+0.23
1.57913	1.58588	1.60398	—	Gef.	58.53	58.92	59.46	—	—
				Ber.	58.36	58.66	59.36	—	—
				Diff.	+0.17	+0.26	+0.10	—	—

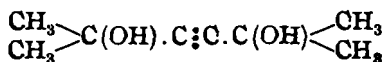
Tabelle 2.

Lösungs- mittel	% Glykol	$d_4^{20}$ d. Lsg.	$d_4^{20}$ d. Lösungsmittels	n der Lösung			
				$n_a$	$n_D$	$n_\beta$	$n_\gamma$
Amylalkohol	10.71	0.8239	0.8109	1.41018	1.41229	1.41735	1.42135
Wasser ...	9.70	0.99828	0.99823	1.34554	1.34740	1.35167	1.35499
Cyclo- hexanon	11.77	0.9471	0.9474	1.44860	1.45104	1.45688	1.46200
Äthylacetat	11.18	0.9057	0.9000	1.38061	1.38242	1.38723	1.39103
Anilin ....	10.56	1.0158	1.0218	1.56607	1.57245	1.58917	1.60405

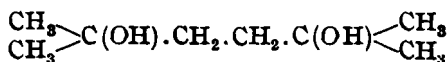


Amylalkohol	15.32	0.8290	0.8110	1.41199	1.41448	1.41921	1.42336
Wasser ...	7.43	0.9969	0.9982	1.34178	1.34355	1.34784	1.35109
Cyclo- hexanon	6.04	0.9471	0.9474	1.44820	1.45054	1.45629	1.46131
Äthylacetat	6.21	0.9034	0.9000	1.37659	1.37845	1.38305	1.38681
Anilin ....	5.91	1.0178	1.0218	1.57190	1.57815	1.59530	1.61069

diäthyl-butindiol,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$  (Tab. 4), das Diisopropyl-butindiol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , dessen bei  $107-108^\circ$  schmelzendes Isomere (Tab. 5) und von den gesättigten Glykolen anderer Struktur das 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3),  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (Tab. 5).



n des Lösungsmittels					$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma \cdot M_\alpha$
$n_\alpha$	$n_D$	$n_\beta$	$n_\gamma$						
1.40550	1.40764	1.41241	1.41652	Gef.	40.66	40.78	41.39	41.63	0.97
				Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ $\frac{1}{1}$	39.96	40.19	40.68	41.06	1.10
				Diff.	+0.70	+0.59	+0.71	+0.57	-0.13
1.33145	1.33319	1.33728	1.34053	Gef.	40.69	40.92	41.36	41.65	0.96
				Ber.	39.96	40.19	40.68	41.06	1.10
				Diff.	+0.73	+0.73	+0.68	+0.59	-0.14
1.44790	1.45024	1.45609	1.46101	Gef.	40.68	40.92	41.27	41.89	1.21
				Ber.	39.96	40.19	40.68	41.06	1.10
				Diff.	+0.72	+0.73	+0.59	+0.83	+0.11
1.37140	1.37322	1.37775	1.38145	Gef.	40.82	40.94	41.48	41.86	1.04
				Ber.	39.96	40.19	40.68	41.06	1.10
				Diff.	+0.86	+0.75	+0.80	+0.80	-0.06
1.57968	1.58642	1.60451	1.62076	Gef.	40.35	40.62	41.12	41.48	1.13
				Ber.	39.96	40.19	40.68	41.06	1.10
				Diff.	+0.39	+0.43	+0.44	+0.42	+0.03



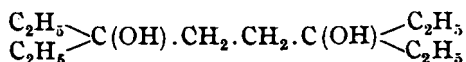
1.40550	1.40764	1.41241	1.41652	Gef.	41.88	42.26	42.61	42.98	1.10
				Ber.	42.01	42.19	42.64	43.09	1.08
				Diff.	-0.13	+0.07	-0.03	-0.11	+0.02
1.33145	1.33319	1.33728	1.34053	Gef.	41.85	42.03	42.58	42.82	0.97
				Ber.	42.01	42.19	42.64	43.09	1.08
				Diff.	-0.16	-0.16	-0.06	-0.27	-0.11
1.44790	1.45024	1.45609	1.46101	Gef.	41.84	42.04	42.30	42.86	1.02
				Ber.	42.01	42.19	42.64	43.09	1.08
				Diff.	-0.17	-0.15	-0.34	-0.23	-0.06
1.37140	1.37322	1.37775	1.38145	Gef.	41.89	42.08	42.55	42.95	1.06
				Ber.	42.01	42.19	42.64	43.09	1.08
				Diff.	-0.12	-0.11	-0.09	-0.14	-0.02
1.57949	1.58615	1.60425	1.62058	Gef.	42.02	42.07	42.39	42.61	0.59
				Ber.	42.01	42.19	42.64	43.09	1.08
				Diff.	+0.01	-0.12	-0.25	-0.48	-0.49

Die Reinheit aller dieser Substanzen wurde durch Analysen und Schmelzpunkts-Bestimmungen kontrolliert. Bei der Berechnung der Molekularrefraktionen wurden die Inkremente für die Acetylen-Bindung nach Eisenlohrs Angaben ermittelt.

Aus den erhaltenen Resultaten können vorläufig folgende Schlußfolgerungen gezogen werden: I. Bei der Bestimmung der Molekular-

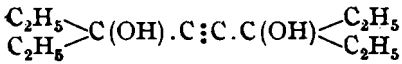
Tabelle 3.

Lösungs- mittel	% Glykol	$d_4^{20}$ d. Lsg.	$d_4^{20}$ d. Lösungs- mittels	n der Lösung			
				$n_\alpha$	$n_D$	$n_\beta$	$n_\gamma$
Amylalkohol	9.63	0.82315	0.81179	1.41169	1.41368	1.41882	1.42288
Cyclo- hexanon	9.06	0.94617	0.94708	1.44970	1.45214	1.45808	1.46308
Äthylacetat	9.69	0.90490	0.90141	1.38051	1.38232	1.38695	1.39085

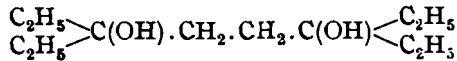


Amylalkohol	9.79	0.82453	0.81274	1.41149	1.41348	1.41830	1.42258
Cyclo- hexanon	9.36	0.94580	0.94709	1.44950	1.45184	1.45778	1.46258
Äthylacetat	8.79	0.90364	0.90090	1.37928	1.38100	1.38568	1.38953
Anilin ....	9.72	1.01282	1.02203	1.56671	1.57308	1.58970	1.60475

refraktion der  $\gamma$ -Glykole der Acetylen-Reihe in Lösungen sind die beobachteten Werte bei Berücksichtigung des Inkrements für die dreifache Bindung größer als die errechneten; die Exaltation beträgt durchschnittlich 0.4—0.5. 2. Bei der Bestimmung der Molekularrefraktion der entsprechenden gesättigten Glykole in Lösungen sind die beobachteten Werte kleiner als die berechneten. 3. Bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel werden sich von Fall zu Fall etwas unterscheidende Abweichungen erhalten, aber im ganzen ist der Einfluß der Lösungsmittel nicht so groß; z. B. unterscheiden sich die für Diisobutyl-butindiol in Amylalkohol und in Cyclohexanon gemachten Bestimmungen nur wenig von denen, die ohne Lösungsmittel gemacht wurden. Obgleich wir das erhaltene Beobachtungsmaterial nicht für ausreichend halten, um über den Zustand der Glykole in Lösungen bestimmtere Schlußfolgerungen ziehen zu können, glauben wir doch, daß seine Veröffentlichung eines gewissen Interesses nicht entbehren wird.



n des Lösungsmittels					$M_x$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$
$n_\alpha$	$n_D$	$n_\beta$	$n_\gamma$						
1.40609	1.40813	1.41309	1.41717	Gef.	58.76	58.93	59.71	60.12	1.36
				Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$   1	58.36	58.66	59.36	59.90	1.54
				Diff.	+0.40	+0.27	+0.35	+0.22	-0.18
1.44820	1.45054	1.45639	1.46121	Gef.	58.35	58.72	59.49	60.21	1.86
				Ber.	58.36	58.66	59.36	59.90	1.54
				Diff.	-0.01	+0.06	+0.13	+0.31	+0.32
1.37158	1.37332	1.37784	1.38164	Gef.	58.87	59.13	59.77	60.28	1.31
				Ber.	58.36	58.66	59.36	59.90	1.54
				Diff.	+0.51	+0.47	+0.41	+0.38	-0.23



1.40589	1.40794	1.41290	1.41688	Gef.	59.57	59.71	60.04	60.89	1.32
				Ber.	60.40	60.66	61.31	61.85	1.45
				Diff.	-0.83	-0.95	-1.27	-0.96	-0.13
1.44820	1.45054	1.45639	1.46121	Gef.	59.50	59.74	60.51	60.99	1.49
				Ber.	60.40	60.66	61.31	61.85	1.45
				Diff.	-0.90	-0.92	-0.80	-0.86	+0.04
1.37129	1.37322	1.37767	1.38138	Gef.	60.21	60.12	60.94	61.52	1.31
				Ber.	60.40	60.66	61.31	61.85	1.45
				Diff.	-0.19	-0.54	-0.37	-0.33	-0.14
1.57931	1.58597	1.60416	1.62040	Gef.	59.69	60.14	60.60	61.27	1.58
				Ber.	60.40	60.66	61.31	61.85	1.45
				Diff.	-0.71	-0.52	-0.71	-0.58	+0.13

### Beschreibung der Versuche.

Als Lösungsmittel wurden gewählt: Amylalkohol, Wasser, Cyclohexanon, Äthylacetat und Anilin. Alle Lösungsmittel wurden destilliert und zeigten Siedetemperaturen innerhalb  $1^\circ$ .

Die Molekularrefraktion wurde berechnet nach der Formel:

$$\left[ \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{p} \right] M,$$

wobei  $n_1$  und  $d_1$  den Brechungsindex und das spez. Gew. der Lösung,  $n_2$  und  $d_2$  den Brechungsindex und das spez. Gew. des Lösungsmittels,  $p$  die Konzentration der gelösten Substanz in Gewichtsprozenten bedeuten.

Die Lösungen wurden nach Gewicht hergestellt. In einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel wurde erst das Glykol abgewogen, dann das Lösungsmittel zugefügt und die Lösung gewogen. Alle Messungen wurden bei  $20^\circ$



Tabelle 4.

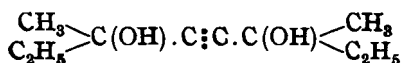
Lösungs- mittel	% Glykol	$d_4^{20}$ d. Lsg.	$d_4^{20}$ d. Lösungs- mittels	n der Lösung			
				$n_\alpha$	$n_D$	$n_\beta$	$n_\gamma$
Amylalkohol	9.68	0.8253	0.8140	1.40998	1.41200	1.41708	1.42116
Wasser ...	8.65	0.9975	0.9982	1.34451	1.34639	1.35073	1.35411
Cyclo- hexanon	9.71	0.9462	0.9471	1.44930	1.45174	1.45778	1.46258
Äthylacetat	9.65	0.9045	0.9000	1.37994	1.38175	1.38650	1.39031
Anilin ....	7.60	1.0159	1.0218	1.56944	1.57571	1.59289	—

vorgenommen. Die Temperatur des Thermostaten ( $20^0$ ), der mit einem Erwärmer, einem Rührer und einem Thermoregulator versehen war, wurde einige Stunden hindurch innerhalb  $0.01^0$  konstant gehalten.

Die spez. Gewichte wurden in einem Pyknometer von etwa 4 ccm Inhalt bestimmt. Zwecks Erhöhung der Genauigkeit wurde die Lage des Meniskus mit Hilfe eines Fernrohres abgelesen. Alle spezifischen Gewichte sind auf Vakuum reduziert und auf Wasser von  $4^0$  bezogen.

Tabelle 5.

Lösungs- mittel	% Glykol	$d_4^{20}$ d. Lsg.	$d_4^{20}$ d. Lösungs- mittels	n der Lösung			
				$n_\alpha$	$n_D$	$n_\beta$	$n_\gamma$
Amylalkohol	9.77	0.8255	0.8130	1.41149	1.41358	1.41862	1.42268
Cyclo- hexanon	9.68	0.9488	0.9471	1.45071	1.45304	1.45897	1.46397
Äthylacetat	6.16	0.9045	0.9006	1.37746	1.37939	1.38386	1.38777

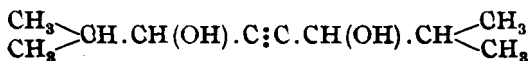


n des Lösungsmittels					$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$
$n_\alpha$	$n_D$	$n_\beta$	$n_\gamma$						
1.40500	1.40695	1.41184	1.41585	Gef.	49.60	49.84	50.51	50.95	1.35
				Ber. für $\frac{\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3}{1}$	49.16	49.43	50.02	50.48	1.32
				Diff.	+0.44	+0.41	+0.49	+0.47	+0.03
1.33145	1.33319	1.33728	1.34053	Gef.	49.53	49.86	50.47	50.90	1.37
				Ber.	49.16	49.43	50.02	50.48	1.32
				Diff.	+0.37	+0.43	+0.45	+0.42	+0.05
1.44820	1.45054	1.45639	1.46121	Gef.	49.60	49.93	50.65	51.07	1.47
				Ber.	49.16	49.43	50.02	50.48	1.32
				Diff.	+0.44	+0.50	+0.63	+0.59	+0.15
1.37140	1.37322	1.37775	1.38145	Gef.	49.71	49.85	50.51	50.98	1.27
				Ber.	49.16	49.43	50.02	50.48	1.32
				Diff.	+0.55	+0.42	+0.49	+0.50	-0.05
1.57931	1.58597	1.64116	—	Gef.	49.32	49.59	50.22	—	—
				Ber.	49.16	49.43	50.02	—	—
				Diff.	+0.16	+0.16	+0.20	—	—

Sie wurden berechnet nach der Formel:

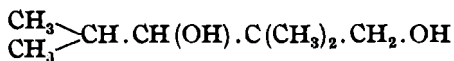
$$d_4^t = F \frac{Q - 0.0012}{W} + 0.0012,$$

wo W das Gewicht des Wassers im Volumen des Pyknometers bei 20°, F das Gewicht der Substanz im Volumen des Pyknometers bei 20°, Q das Verhältnis des Gewichtes des Wassers im Volumen des Pyknometers bei 20° zu dem Gewicht des gleichen Volumens Wasser bei 4°, 0.0012 die Korrektur auf Ausdehnung bedeuten.



n des Lösungsmittels					$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$
$n_\alpha$	$n_D$	$n_\beta$	$n_\gamma$						
1.40589	1.40794	1.41290	1.41688	Gef.	49.64	49.87	50.43	50.88	1.24
				Ber. für $\frac{\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3}{1}$	49.16	49.43	50.02	50.48	1.32
				Diff.	+0.48	+0.44	+0.41	+0.40	-0.08
1.44820	1.45054	1.45639	1.46121	Gef.	49.60	49.81	50.40	51.00	1.40
				Ber.	49.16	49.43	50.02	50.48	1.32
				Diff.	+0.44	+0.38	+0.38	+0.52	+0.08
1.37140	1.37322	1.37775	1.38145	Gef.	49.98	50.28	50.56	51.30	1.32
				Ber.	49.16	49.43	50.02	50.48	1.32
				Diff.	+0.82	+0.85	+0.54	+0.82	0.00

Fortsetzung der



Lösungs- mittel	°/o Glykol	$d_4^{20}$ d. Lsg.	$d_4^{20}$ d. Lösungs- mittels	n der Lösung			
				$n_\alpha$	$n_D$	$n_\beta$	$n_\gamma$
Amylalkohol	9.04	0.8226	0.8113	1.40969	1.41160	1.41669	1.42068
Cyclo- hexanon	8.59	0.9477	0.9471	1.44860	1.45094	1.45678	1.46170
Äthylacetat	8.02	0.9014	0.8977	1.37718	1.37873	1.38350	1.38734
Anilin ....	7.72	1.0157	1.0218	1.56826	1.57481	1.59147	—

Zur Bestimmung des Brechungsindex benutzten wir eine neue Konstruktion des Pulfrichschen Refraktometers (großes Modell), das eine Vorrichtung zum Einhalten konstanter Temperatur besitzt. Das Wasser wurde aus dem Thermostaten mittels einer Pumpe in den Apparat eingeführt, die so gut funktionierte, daß die Temperatur-Schwankungen im Apparat einige Hundertstel Grad nicht überstiegen.

Die Beobachtungen wurden für die Linien  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  des Wasserstoff-Spektrums und D des Natrium-Spektrums ausgeführt.

Alle beobachteten Werte sind in den Tabellen zusammengefaßt.

## 25. Werner Kuhn: Über optische Drehung und chemische Konstitution.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 25. November 1929.)

Es sollen im folgenden bei der Frage nach dem Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und optischem Drehungsvermögen einige physikalische Gesichtspunkte zur Anwendung gebracht werden. Man hat nämlich den Vorgang der Drehung der Polarisations-Ebene als Lichtbrechungs-Erscheinung zu betrachten und wird darum die Beziehungen zwischen Lichtbrechungs-Vermögen und chemischer Konstitution (Molekularrefraktion) verwerten. Darüber hinaus werden wir einige Feststellungen hinzuziehen, die neuerdings über die Größenordnungs-Verhältnisse bei der natürlichen optischen Aktivität gemacht worden sind. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Messungsergebnisse an einfach konstituierten Stoffen im Ultravioletten,