

stoffatomen stets einen Harnstoff, in dessen Amidflügeln auf der einen Seite die eine unveränderte Säuregruppe mit n Kohlenstoffatomen, auf der andern die Alkylgruppe von $n-1$ Kohlenstoffatomen auftreten? Zur Entscheidung dieser Frage sind ausgedehntere Untersuchungen erforderlich. Ich will aber schon heute erwähnen, dass ich die Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf die dem Acetamid homologen Amide der dritten, vierten, fünften und achtzehnten Reihe bereits studirt habe, und dass hier wie beim Acetamid, *mutatis mutandis*, dieselben Erscheinungen beobachtet wurden. Ja mehr noch, die Amide der Substitutionsproducte der Essigsäure, der Chloressigsäure, der Aethylglycolsäure u. s. w. scheinen sich in ganz ähnlicher Weise zu verhalten.

Die hier angedeuteten Resultate gedenke ich der Gesellschaft schon demnächst in einer zweiten Mittheilung vorzulegen, allein ich beabsichtige die neue Harnstoffbildung auch in anderen von der grossen Heerstrasse weiter abliegenden Reihen von Amidverbindungen zu versuchen und möchte daher das weitere Studium dieser Reaction vorbehalten.

Schliesslich ist es mir ebenso Pflicht wie Bedürfniss, Hrn. Franz Mylius für die Ausdauer, Sachkenntniss und Geschicklichkeit zu danken, mit denen er für die Förderung der beschriebenen Versuche eingetreten ist.

498. J. W. Brühl: Ueber die Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Landolt.)

Im 17. Hefte dieser Berichte, S. 2540, veröffentlicht Hr. W. H. Perkin eine Arbeit über Citracon- und Mesaconsäureäther, welche auch die Resultate der optischen Untersuchung dieser Körper durch Hrn. J. H. Gladstone enthält. Nur von wenigen Lesern wird die Mittheilung des Hrn. Gladstone dahin aufgefasst worden sein, dass seine Messungen die Gesetzmässigkeit, welche ich betreffs des Lichtbrechungsvermögens der ungesättigten Verbindungen entdeckt habe, bestätigen. Da sie nun in der That eine ganz ausgezeichnete Bestätigung dieses Gesetzes enthalten und auch in anderer Beziehung von Interesse sind, so will ich dieselben hier einer etwas eingehenderen Diskussion unterziehen.

In der folgenden Tabelle sind die Bestimmungen des Hrn. Gladstone zusammengestellt.

I	II P	III Temp.	IV μ_A	V μ_D	VI μ_H	VII $P\left(\frac{\mu_A - 1}{d}\right)$
Citraconsäuremethyläther	$\{C_7H_{16}O_4\}$ $\} = 158$	15.5	1.4442	1.4504	1.4721	62.87
Mesaconsäuremethyläther		16.0	1.4492	1.4564	1.4813	63.10
Citraconsäureäthyläther	$\{C_9H_{14}O_4\}$ $\} = 186$	16.5	1.4397	1.4459	1.4659	78.04
Mesaconsäureäthyläther		16.0	1.4433	1.4499	1.4727	78.53

Für den Geübten genügt ein Blick auf die Colonne IV und VI, in welcher die Brechungsindices für die Fraunhofer'schen Linien A und H verzeichnet sind, um zu constatiren, dass alle diese Körper eine ziemlich bedeutende Dispersion besitzen, und dass ferner die Mesaconsäureäther eine nicht unerheblich grössere Lichtzertrennung bewirken als die isomeren Citraconsäurederivate. — Es liegt also grade der Fall vor, welcher die zwingende Nothwendigkeit ergibt, den von der Farbe (Dispersion) unabhängigen Refraktionscoefficienten der Körper zur Vergleichung ihres Lichtbrechungsvermögens zu benutzen.¹⁾ Da ferner meinen eigenen Untersuchungen Lichtstrahlen anderer Art zu Grunde liegen als den Beobachtungen des Hrn. Gladstone, so ist eine strenge Vergleichung unserer Resultate überhaupt nur dann möglich, wenn dieselben auf gleiches Maass zurückgeführt werden, als welches sich eben der von der Wellenlänge (Farbe, Dispersion) unabhängige Refraktionscoefficient A der Cauchy'schen Formel

$$\mu_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^3} + \dots$$

ergibt. — Ich habe daher diesen Werth aus den angeführten Bestimmungen berechnet.

Als Wellenlänge für den Fraunhofer'schen Strahl A wurde das Mittel aus den Messungen von Angström und van der Willigen, für die Linien D und H das Mittel aus allen bisher vorliegenden Bestimmungen angenommen,²⁾ nämlich in Zehntausendsteln des Millimeters:

$$\lambda_A = 7.607$$

$$\lambda_D = 5.893$$

$$\lambda_H = 3.956.$$

¹⁾ Diesen Gegenstand habe ich ausführlich erörtert: Liebig's Annal. 200, p. 169 und f.

²⁾ Wüllner, Physik II., p. 136 und 431.

Zur Prüfung der Genauigkeit der zweigliedrigen Dispersionsformel, welche ich zu diesen Rechnungen benutzte, wurden aus den von Hrn. Gladstone angeführten Brechungsindices μ_A und μ_H die Indices μ_D ermittelt, und zwar mit Hilfe der Gleichungen:

$$\frac{\mu_H - \mu_A}{\frac{1}{\lambda_H^2} - \frac{1}{\lambda_A^2}} = B,$$

$$\mu_A - \frac{B}{\lambda_A^2} = A,$$

$$A + \frac{B}{\lambda_D^2} = \mu_D.$$

Aus der nachstehenden Tabelle ist zu ersehen, dass die beobachteten und die berechneten Indices μ_D auf 3 bis 7 Einheiten in der vierten Decimale, also genügend übereinstimmen.

	μ_D	
	beobachtet	berechnet
Citraconsäuremethylläther	1.4504	1.4511
Mesaconsäuremethylläther	1.4564	1.4571
Citraconsäureäthylläther	1.4459	1.4462
Mesaconsäureäthylläther	1.4499	1.4506

Soll nun die Molekularrefraktion bezogen auf den Cauchy'schen Refraktionscoefficienten A für diese Verbindungen ermittelt werden, nämlich die Constante

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right),$$

so muss noch die Dichte d bei der Versuchstemperatur gegeben sein. Diese Messungen sind von Hrn. Gladstone nicht mitgetheilt worden, sie lassen sich aber aus den von ihm angeführten Werthen für die Refraktionsäquivalente (R) durch Rechnung ableiten. Denn aus

$$R = P \left(\frac{\mu_A - 1}{d} \right)$$

ergiebt sich

$$d = P \left(\frac{\mu_A - 1}{R} \right)$$

In der folgenden Tabelle habe ich nun die auf solche Weise aus den Beobachtungen des Hrn. Gladstone ermittelte Dichte d, den Refraktions- und Dispersionscoefficienten A und B und die Molekularrefraktion $P \left(\frac{A-1}{d} \right)$ zusammengestellt.

I	II Temp.	III d	IV A	V B	VI $P \left(\frac{A-1}{d} \right)$
Citraconsäuremethyläther . .	15.5	1.1164	1.4339	0.5985	61.41
Mesaconsäuremethyläther . .	16.0	1.1248	1.4373	0.6886	61.43
Citraconsäureäthyläther . . .	16.5	1.0480	1.4300	0.5620	76.32
Mesaconsäureäthyläther . . .	16.0	1.0500	1.4324	0.6304	76.60

Vergleicht man zunächst die Dichte und den Refraktionscoefficienten dieser Körper, so ergibt sich, dass bei den isomeren Methyläthern ein erheblich grösserer Unterschied in diesen Constanten stattfindet als bei den Aethyläthern. Bei den letzteren Substanzen stehen diese Werthe einander so nahe, dass sie zur Identificirung der Verbindungen kaum benutzt werden könnten. Die Verschiedenheit der Isomeren kommt indessen in den Dispersionscoefficienten B sofort zum Vorschein, indem dieselben bei den Aethyl- und Methyläthern in nahezu gleich intensiver Weise differiren.

Die uns hier zumeist interessirende Constante ist aber die Molekularrefraktion. Ein Blick auf die Colonne VI lehrt, dass die Werthe bei den Isomeren so gut wie identisch sind. In der That ist die Uebereinstimmung eine weit bessere als bei den von Hrn. Gladstone unmittelbar beobachteten Werthen, welche sich auf den Brechungsindex μ_A beziehen. Es rührt dies eben daher, dass die Constanten $P \left(\frac{A-1}{d} \right)$ von dem Einfluss der verschiedenen Dispersion der Körper befreit sind, während dies bei der Molekularrefraktion $P \left(\frac{\mu_A-1}{d} \right)$ nicht der Fall ist. Wenn es noch eines handgreiflicheren Beweises dafür bedürfen sollte, dass zur Ermittlung der Molekularrefraktion stark zerstreuer Substanzen der von der Dispersion unabhängige Refraktionscoefficient und nicht der rohe Brechungsindex für irgend einen Lichtstrahl benutzt werden muss, so enthält die folgende Tabelle diesen Beweis, in welcher die Molekularrefraktion $P \left(\frac{n-1}{d} \right)$ bezogen auf den Refraktionscoefficienten A, den Index μ_A , μ_D und μ_H zusammengestellt ist.

	A	Diff.	μ_A	Diff.	μ_D	Diff.	μ_H	Diff.
Citraconsäuremethyläther .	61.41	0.02	62.87	0.23	63.75	0.36	66.82	0.80
Mesaconsäuremethyläther .	61.43		63.10		64.11		67.62	
Citraconsäureäthyläther . .	76.32	0.28	78.04	0.49	79.14	0.56	82.69	1.05
Mesaconsäureäthyläther . .	76.60		87.53		79.70		83.74	

Es ergibt sich hier, dass die Werthe für die isomeren Körper um so mehr differiren, je kleiner die Wellenlänge des Lichtstrahles oder je grösser die Brechbarkeit desselben ist. Die Uebereinstimmung der Constanten ist dagegen am grössten für den von der Wellenlänge unabhängigen Refraktionscoëfficienten A der Cauchy'schen Dispersionsformel.

Vergleichen wir nun die für den Brechungscoëfficienten A ermittelte Molekularrefraktion dieser Substanzen mit denjenigen Werthen, welche die Theorie ergibt.

Wie ich früher nachgewiesen habe¹⁾, ist die Atomrefraktion des ungesättigten (doppelt gebundenen) Kohlenstoffatoms $m_A C'' = 5.86$ und die des ungesättigten Sauerstoffatoms $m_A O'' = 3.29$. Führen wir diese Werthe ein in die Formel

$$M_A = m_A C'_V + m_A C''_W + m_A H_X + m_A O'_Y + m_A O''_Z,$$

so ergibt sich für Citracon- und Mesaconsäuremethyläther:

$$m_A C'_5 = 5.486 = 24.30$$

$$m_A C''_2 = 2.586 = 11.72$$

$$m_A H_{10} = 10.129 = 12.90$$

$$m_A O'_2 = 2.271 = 5.42$$

$$m_A O''_2 = 2.329 = 6.58$$

$$M_A(C_7 H_{10} O_4) = 60.92$$

und für die Aethyläther:

$$m_A C'_7 = 7.486 = 34.02$$

$$m_A C''_2 = 2.586 = 11.72$$

$$m_A H_{14} = 14.129 = 18.06$$

$$m_A O'_2 = 2.271 = 5.42$$

$$m_A O''_2 = 2.329 = 6.58$$

$$M_A(C_9 H_{14} O_4) = 75.80.$$

Stellen wir jetzt diese theoretisch ermittelten Werthe neben die durch Beobachtung gefundenen, so ergibt sich folgende Tabelle:

	$P \left(\frac{A-1}{d} \right)$	M_A	Differenz beobachtet
Citraconsäuremethyläther . . .	61.41	60.92	+ 0.49
Mesaconsäuremethyläther . . .	61.43		+ 0.51
Citraconsäureäthyläther	76.32	75.80	+ 0.52
Mesaconsäureäthyläther	76.60		+ 0.80

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, p. 1 u. f.

Die Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Constanten ist, wie man sieht, eine recht gute. In der That lässt sich eine vollkommene Identität bei dem hohen Molekulargewicht dieser Substanzen nicht erwarten, indem ja die in Rechnung eingeführten Atomrefractionen keine absolut genauen, sondern nur Näherungswerthe darstellen, und daher die Unterschiede zwischen Theorie und Versuch um so bedeutender sein müssen, je grösser die Atom-complexe sind.

Die Thatsache, dass die Molekularrefraction der Citracon- und Mesaconsäureäther sich als gleich erweist, ist in mehrfacher Beziehung von Interesse. Ich zeigte früher¹⁾ an den Körpern der Fettreihe, dass Isomere desselben Sättigungsgrades (gleichartiger Bindungsweise der Atome) identische Molekularrefraction besitzen, wie immer die Atome gruppirt sein mögen. Isomeren Verbindungen verschiedenartiger Affinitätsvertheilung kommt dagegen eine ungleiche Molekularrefraction zu. So ist z. B. diese Constante bei dem Allylalkohol eine ganz andere als bei dem Propylaldehyd:

$$P \left(\frac{A-1}{d} \right)$$

Allylalkohol	{	C_3H_6O	27.09
Propylaldehyd		C_3H_6O	25.42,

da in der ersten Substanz zwei ungesättigte Kohlenstoffatome vorhanden, in der zweiten aber das Sättigungsvermögen eines Sauerstoff- und eines Kohlenstoffatoms unbefriedigt sind.

Gestützt auf ein sehr zahlreiches Beobachtungsmaterial stellte ich daher den Satz auf, dass die Molekularrefraction unabhängig ist von der verschiedenen Anordnung der Atome und nur von dem Sättigungsgrade derselben beeinflusst wird.

Da es sich nun herausgestellt hatte, dass auch isomere ungesättigte Körper, in welchen die „Nichtsättigung“ auf der Gegenwart unvollständig gebundener Sauerstoffatome beruht — wenn nur die Bindungsweise des Sauerstoffs eine analoge ist — in allen Fällen gleiche Molekularrefraction zeigen, so z. B.:

Propylaldehyd	{	C_3H_6O	25.42
Aceton		C_3H_6O	25.55
Butyrylchlorid	{	C_4H_7OCl	41.43
Isobutyrylchlorid		C_4H_7OCl	41.41,

so sprach ich²⁾ folgende Vermuthung aus:

„Wie die verschiedene Stellung der doppelten Sauerstoffbindung in der Molekel, so wird auch die Situation der Kohlenstoffdoppelbindung — entsprechend der allgemeinen Indifferenz der Molekular-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, p. 255; diese Berichte XIII, 1520.

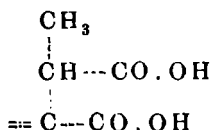
²⁾ Diese Berichte XIII, 1523.

refraktion gegen die blosse Gruppierung der Atome — auf die genannte Constante von keinem Einflusse sein. So werden beispielsweise die isomeren Crotonsäuren, Benzolderivate etc., gleiche Molekularrefraktion besitzen.⁴

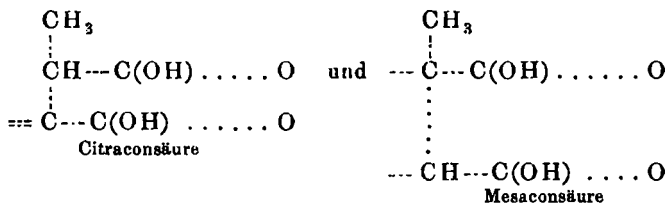
Diese Muthmaassung war ein Analogieschluss. Dass derselbe ein vollkommen begründeter war, beweist die identische Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther.

Das optische Verhalten dieser Körper spricht dafür, dass die Bindungsweise ihrer Atome eine gleichartige ist und dass sowohl die Citracon- als auch die Mesaconsäure ein Paar ungesättigter Kohlenstoffatome, die Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} \cdots \cdots \text{C} \\ | \qquad \qquad | \end{array}$, enthalten.

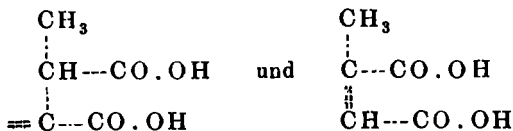
Was nun die Ursache der Isomerie dieser Substanzen ist, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Hr. Fittig nimmt bekanntlich an, dass die Citraconsäure wie die Maleinsäure ein zweifach ungesättigtes Kohlenstoffatom enthält und drückt die Constitution jener Verbindung durch die Formel:



aus¹). Die Identität der Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther bestätigt nun diese Ansicht nicht. Denn würde die Constitution dieser Körper den Formeln:



entsprechen²), oder nach der bis dahin üblichen Schreibweise:



so stünde, allen bisherigen Erfahrungen gemäss, zu erwarten, dass solche Körper von ganz verschiedener Bindungsweise (ungleichem

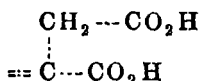
¹) Grundriss d. organ. Chem., 10. Aufl., p. 216.

²) Vergl. meine Ausführungen über die Nichtexistenz doppelter Bindungen und die rationelle Schreibweise der Formeln ungesättigter Körper; diese Berichte XIV, 2537 und Monatsh. der Chem., Novbr. a c.

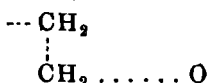
Sättigungsgrade) der Atome auch verschiedene Molekularrefraktion besitzen, während thatsächlich das gerade Gegentheil stattfindet.

Es wird sich durch die optische Untersuchung entscheiden lassen, ob vielleicht der Itaconsäure diejenige Struktur zukommt, welche Hr. Fittig der Citraconsäure vindicirt, und von gleichem Interesse wäre die Bestimmung der Molekularfraktion der Malein- und Fumarsäure und ähnlicher Isomeren, welche Aufgaben ich mir in nächster Zukunft zu lösen vorbehalte.

Die Annahme des Hrn. Fittig von der Existenzfähigkeit der Körper vom Typus der Maleinsäure



hat, meines Wissens, bis dahin wenig Anhänger gefunden, weil man fast allgemein an der Vorstellung von der nothwendigen Sättigung der Valenz festhielt und die sogenannten „Ausnahmen“, wie CO, NO, NO₂ etc. etc., einfach unberücksichtigt liess. Jene Annahme scheint mir indessen im Princip eine sehr berechnete zu sein, da schliesslich die Existenz solcher ungesättigten Verbindungen, wie CO, NO u. s. w., sich auf die Dauer doch nicht wird ignoriren lassen. Der vor Kurzem¹⁾ von mir erbrachte Nachweis, dass alle Körper, in welchen man bisher doppelte Bindungen vermuthete, ebenfalls wirklich ungesättigte sind, d. h. unbefriedigte Affinität enthalten, gewährt der Fittig'schen Anschauung eine neue Stütze. — Dass auch das Aethylenoxyd und seine Homologen zu den wirklich ungesättigten Substanzen zu zählen sind, deren Constitution dem Schema:



entspricht, habe ich auf Grund der Correlation der optischen und thermischen Aeusserungen der organischen Verbindungen in den Berichten der Wiener Akademie²⁾ dargelegt. An der Existenz freier oder unbefriedigter Valenzen in einer sehr grossen Anzahl von Körpern lässt sich nach alledem nicht mehr im mindesten zweifeln.

Die von mir aufgefundene Gesetzmässigkeit betreffs des Einflusses der unvollständigen Sättigung (sogenannter doppelter Bindung) der Kohlenstoffatome auf die Molekularrefraktion der Körper wird, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, durch die Beobachtungen des Hrn. Gladstone an den Citracon- und Mesaconsäureäthern vollkommen bestätigt. Die interessanten optischen Untersuchungen des

¹⁾ loco citato.

²⁾ a. a. O.

Hrn. Kanonnikoff¹⁾, welche eine grosse Reihe von Substanzen, umfassen, die sowohl ein, als auch zwei Paare ungesättigter Kohlenstoffatome enthalten, haben ebenfalls die allgemeine Gesetzmässigkeit in diesen Erscheinungen bestätigt und aufs Neue dargethan, wie das Spektrometer dazu berufen ist, ein in der chemischen Praxis unentbehrliches diagnostisches Instrument zu werden.

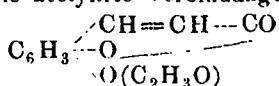
Lemberg, 8. December 1881. Chem. techn. Laborat. der K. K. techn. Hochschule.

499. E. Posen: Ueber einige Abkömmlinge des Umbelliferons.

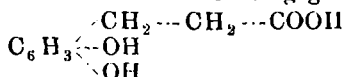
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. November vom Verfasser.)

Das Umbelliferon, $C_9H_6O_3$, von Zwenger²⁾ zuerst aus Umbelliferenharz dargestellt, ist in der letzten Zeit von Tiemann und Lewy³⁾, sowie von Tiemann und Reimer⁴⁾ eingehender untersucht worden. Es gelang, die acetylierte Verbindung:



synthetisch aus Resorcyaldehyd mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhalten. Durch Einwirkung von Alkalien auf das Umbelliferon erhielt man eine Säure, entstanden durch Addition eines Moleküls Wasser, für welche der Name Umbellsäure vorgeschlagen wurde. Hlasiwetz und Grabowski⁵⁾ haben diesen Namen einer um zwei Wasserstoffatome reicheren Säure gegeben, die der Formel:



entspricht und wohl besser als Hydronumbellsäure bezeichnet wird. Ich habe versucht, die Umbellsäure etwas näher zu charakterisiren und einige neue Beiträge zur Kenntniss des Umbelliferons zu liefern. Diese Arbeit wurde auf Anregung des Hrn. Dr. Tiemann gemacht, welcher mich freundlichst dabei unterstützt hat.

Umbelliferon aus Acetumbelliferon.

Versuche, welche früher gemacht worden waren, um aus Acetumbelliferon durch Erhitzen in alkalischer Lösung Umbelliferon zu

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1697.

²⁾ Zwenger, Ann. Chem. Pharm. CXV, 15.

³⁾ Tiemann und Lewy, diese Berichte X, 2215.

⁴⁾ Tiemann und Reimer, diese Berichte XII, 993.

⁵⁾ Hlasiwetz und Grabowski, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 102.