

gewöhnlich um so dunkler sind, je mehr sie an Molekulargewicht zunehmen.

Man wird daher leicht einsehen, dass sich Diazoverbindungen mit Thymolsulfosäure leicht verbinden lassen, dass aber die so erhaltenen Substanzen sich bei Gegenwart von kochendem Wasser leicht zersetzen.

New-York, 9. November 1881.

### 508. J. W. Brühl: Ueber die Molekularrefraktion der Methacryl- und der Crotonsäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Die Ergebnisse der optischen Untersuchung der flüssigen Methacrylsäure (Schmelzpunkt  $16^{\circ}$ ) habe ich bereits vor zwei Jahren mitgetheilt<sup>1)</sup>. Es war interessant, das Lichtbrechungsvermögen einer isomeren ungesättigten Säure kennen zu lernen, als welche sich die leicht zugängliche gewöhnliche Crotonsäure darbietet. Da diese Substanz fest ist und erst bei  $72^{\circ}$  schmilzt, so standen zwei Wege zur Bestimmung ihres Brechungsvermögens im flüssigen Zustande offen: Die Untersuchung von Lösungen oder von flüssigen Combinationsprodukten. Herr Gladstone hat zwar gezeigt<sup>2)</sup>, dass in der Regel die Molekularrefraktion von festen Körpern aus ihren Lösungen mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden kann. Von anderer Seite ist dagegen unzweifelhaft nachgewiesen worden<sup>3)</sup>, dass auch solche Fälle vorkommen, wo das Brechungsvermögen von Lösungen nicht der procentischen Zusammensetzung proportional ist, und grade bei Mischungen oder Lösungen von Säuren ist diese Beobachtung gemacht worden. Die Ermittlung der Molekularbrechung des gelösten Bestandtheiles muss in diesem Falle zu einer sehr umständlichen Operation werden und ich zog es daher vor, den weit einfacheren und jedenfalls auch genaueren zweiten Weg einzuschlagen. Ich habe also eine flüssige Crotonsäureverbindung dargestellt und zwar den Aethyläther, und die Constanten dieses Körpers bestimmt. Aus demselben lässt sich die Molekularrefraktion der reinen Crotonsäure im flüssigen Zustande ohne Weiteres ableiten.

Die zur Untersuchung benutzte Crotonsäure war in der Kahlbaum'schen Fabrik aus holzessigsaurem Kalk, in welchem sie sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2135 und Liebig's Ann. Bd. 200, S. 139.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. 3, p. 108; Lond. Roy. Soc. Proc. 16, 439 u. a. a. O. 18, 9.

<sup>3)</sup> Landolt, Poggendorff's Ann. 117, 368 u. f.; van der Willigen, Arch. néerland. 3, 122.

in erheblicher Menge vorfindet, gewonnen worden. Mehrfach aus Wasser umkrystallisirt, schmolz die Substanz constant bei  $72^{\circ}$ . Von dem Aethyläther stellte ich mir zwei Proben dar, beide durch Einleiten von gasförmigen Chlorwasserstoff in die weingeistige Lösung der Säure. Es entsteht hierbei regelmässig eine sehr beträchtliche Menge von Chlorbuttersäureäther, welcher sich indessen, da sein Siedepunkt circa  $30^{\circ}$  höher liegt als der des Crotonsäureäthers, durch sorgfältiges Fractioniren mit einem hohen Colonnenapparat leicht und vollkommen abscheiden lässt. Ein drittes Muster war mir von Hrn. Dr. Krämer freundlichst überlassen worden, welches er aus Natriumcrotonat durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure gewonnen hatte. Alle 3 Präparate zeigten eine vorzügliche Uebereinstimmung in den physikalischen Constanten. Die vollkommene Reinheit der Substanzen wurde zum Ueberfluss auch durch Elementaranalysen bestätigt.

Ich führe im Folgenden nur die Resultate der Untersuchung eines dieser Präparate an, und zwar des mit Chlorwasserstoff erhaltenen, welches zwischen  $139.5-141.5^{\circ}$  siedete. Es wurde gefunden:

$d_4^{20}$	$\mu_{\alpha}$	$\mu_D$	$\mu_{\beta}$	$\mu_{\gamma}$
0.9237	1.42189	1.42495	1.43240	1.43872

Aus den Brechungsindices  $\mu_{\alpha}$  und  $\mu_{\gamma}$  ergibt sich der Refraktions- und Dispersionscoefficient:

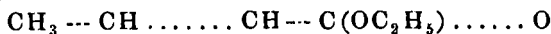
A	B
1.40881	0.56420.

Das specifische und das molekulare Brechungsvermögen des Aethylcrotonats ( $C_6H_{10}O_2 = 114 = P$ ) ist demnach:

$$\frac{A-1}{d_4^{20}} \quad P \left( \frac{A-1}{d_4^{20}} \right)$$

$$0.4426 \quad 50.45$$

Die theoretische Molekularrefraktion  $M_A$  für einen Körper  $C_6H_{10}O_2$  ergibt sich unter Annahme der Constitution



in folgender Weise:

$$\begin{array}{rcl} m_A C'_4 & = & 4 \cdot 4.86 = 19.44 \\ m_A C''_2 & = & 2 \cdot 5.86 = 11.72 \\ m_A H_{10} & = & 10 \cdot 1.29 = 12.90 \\ m_A O' & = & 1 \cdot 2.71 = 2.71 \\ m_A O'' & = & 1 \cdot 3.29 = 3.29 \\ \hline M_A (C'_4 C''_2 H_{10} O' O'') & = & 50.06 \\ \text{beobachtet } P \left( \frac{A-1}{d_4^{20}} \right) & = & 50.45 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} m_A C'_4 & = & 4 \cdot 4.86 = 19.44 \\ m_A C''_2 & = & 2 \cdot 5.86 = 11.72 \\ m_A H_{10} & = & 10 \cdot 1.29 = 12.90 \\ m_A O' & = & 1 \cdot 2.71 = 2.71 \\ m_A O'' & = & 1 \cdot 3.29 = 3.29 \\ \hline M_A (C'_4 C''_2 H_{10} O' O'') & = & 50.06 \end{array}} \right\} \text{Differenz } 0.39.$$

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung des beobachteten und des aus der Constitution abgeleiteten Werthes eine vortreffliche.

Berechnet man das molekulare Brechungsvermögen des Crotonsäureäthers unter Einführung des constanten Werthes 4.86 für die Atomrefraktion des Kohlenstoffs, während bei den beiden Sauerstoffatomen die verschiedene Bindungsweise und Atomrefraktion in Rücksicht gezogen wird, so ergibt sich das früher von mir mit  $R_A$  bezeichnete Refraktionsäquivalent:

$$\begin{array}{rcl}
 C_6 & = & 6 \cdot 4.86 = 29.16 \\
 H_{10} & = & 10 \cdot 1.29 = 12.90 \\
 O' & = & 1 \cdot 2.71 = 2.71 \\
 O'' & = & 1 \cdot 3.29 = 3.29 \\
 \hline
 R_A(C_6H_{10}O'O'') & = & 48.06
 \end{array}$$

Es wurde demnach

$$\begin{array}{rcl}
 \text{gefunden } P\left(\frac{A-1}{d_{40}^2}\right) & & 50.45 \\
 \text{berechnet } R_A & & 48.06 \\
 \text{beobachtete Differenz} & & + 2.39.
 \end{array}$$

Das Refraktionsincrement, welches sich hier für den Crotonsäureäther ergibt, stimmt also mit dem vor einigen Jahren von mir erhaltenen Mittelwerthe von 2 Einheiten für die sogenannte Kohlenstoffdoppelbindung (die Gruppe  $\begin{array}{c} C \cdots \cdots C \\ | \qquad \qquad | \end{array}$ ) sehr gut überein.

Aus der beobachteten Molekularbrechung des Aethylcrotonats lässt sich diejenige der Crotonsäure selbst, im flüssigen Zustande, durch Subtraktion des Brechungsäquivalentes von  $C_2H_4$  unmittelbar ableiten:

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

des Aethylcrotonats,  $C_6H_{10}O_2$ , beobachtet . . . . . 50.45

Refraktionsäquivalent  $m_A$

der Gruppe . . .  $C_2H_4$  . . . . . =  $2 \cdot 4.86 + 4 \cdot 1.29 = 14.88$

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

der flüssigen Crotonsäure  $C_4H_6O_2$  . . . . . 35.57.

Für die isomere Methacrylsäure hatte ich früher<sup>1)</sup> gefunden

$$P\left(\frac{A-1}{d}\right) \dots\dots\dots 35.07.$$

Man sieht also, dass die sehr verschiedene Atomgruppierung der beiden Isomeren

Crotonsäure  $CH_3 \cdots CH \cdots \cdots CH \cdots C(OH) \cdots \cdots O$

Methacrylsäure  $CH_2 \cdots \cdots C(CH_3) \cdots C(OH) \cdots \cdots O$

auf die Molekularrefraktion dieser Körper von keinem, oder doch nur von ganz untergeordnetem Einfluss sein kann.

<sup>1)</sup> loco citato.

Mit den kürzlich von Hrn. Gladstone<sup>1)</sup> untersuchten Methyl- und Aethyläthern der Citracon- und Mesaconsäure ist nunmehr durch 3 Paare isomerer Körper bestätigt, dass die Molekularrefraktion derselben bei gleicher Beanspruchung der Affinität identisch ist, selbst in dem Falle, wenn diese Substanzen zu den sogenannten eigentlichen ungesättigten Verbindungen gehören, d. h. die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \cdots \cdots \text{C} \\ | \qquad \qquad | \end{array}$  enthalten. In der Fettreihe und an den Körpern, in denen die Carbonylgruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \cdots \cdots \text{O} \\ | \qquad \qquad | \end{array}$  vorkommt, habe ich diese Thatsache schon vor längerer Zeit nachgewiesen<sup>2)</sup>.

Es gewährt einiges Interesse die physikalischen Constanten der ungesättigten Verbindungen mit denjenigen der ihnen entsprechenden wasserstoffreicheren Körper zu vergleichen. Die der Methacrylsäure gegenüberzustellende Isobuttersäure ist schon früher von mir und der dem Crotonsäureäther entsprechende Buttersäureäther von Landolt untersucht worden. Ich stelle die Resultate in folgender Tabelle zusammen:

		$d_4^{20}$	$\mu_\alpha$	$\mu_D$	$\mu_\beta$	$\mu_\gamma$	A	B	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$	$M_A$
Isobuttersäure . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0.9490	1.3909	1.3930	1.3979	1.4017	1.3826	0.3597	0.4031	35.48	35.76
Methacrylsäure . .	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	1.0153	1.4282	1.4314	1.4396	1.4464	1.4140	0.6101	0.4078	35.07	35.18
Aethylbutyrat . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	0.8892	1.3940	—	1.4007	1.4046	1.3858	0.3531	0.4339	50.33	50.64
Aethylcrotonat . .	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.9237	1.4219	1.4250	1.4324	1.4387	1.4088	0.5642	0.4426	50.45	50.06

Vergleicht man die Constanten der „ungesättigten Verbindungen“ mit denjenigen der um 2 Wasserstoffatome reicheren Körper, so ergibt sich ein Wachsthum aller Werthe mit Ausnahme der Molekularrefraktion. Sowohl die Dichte, als auch alle Brechungsindices und ebenso der Refraktionscoefficient A nehmen durch die Wasserstoffentziehung erheblich zu. Noch viel intensiver ist die Zunahme der Dispersion, welche durch die Bildung der ungesättigten Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \cdots \cdots \text{C} \\ | \qquad \qquad | \end{array}$  fast verdoppelt wird. Das spezifische Brechungsvermögen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2544.

<sup>2)</sup> a. a. O. XIII, 1523; vergl. auch meine erste Mittheilung in diesem Hefte.

der um 2 Wasserstoffatome differirenden Substanzen ist annähernd gleich, doch besitzt der ungesättigte Körper in beiden Fällen ein, wenn auch nur wenig, grösseres Brechungsvermögen, was, wie ich schon früher nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, allgemein stattfindet. — Während sich die theoretische Molekularrefraktion  $M_A$ , der Körper dieser Art, deren Zusammensetzung um 2 Wasserstoffatome differirt, um 0.58 Einheiten von einander unterscheidet, zeigen die beobachteten Werthe  $P \left( \frac{A-1}{d^{20}_4} \right)$  hier eine noch grössere Uebereinstimmung und sind nahezu identisch.

Lemberg, 20. December 1881.

### 509. Paul Friedländer und Robert Henriques: Ueber Orthonitrobenzaldehyd.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. December.)

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Orthonitrobenzaldehyds liegen in der Literatur bereits mehrfache Angaben vor. Nach Ch. Rudolph<sup>2)</sup> bildet sich derselbe neben Metanitrobenzaldehyd beim Nitriren von Bittermandelöl und ist in den Oelen enthalten, welche stets neben festem Metanitrobenzaldehyd auftreten. Es gelang ihm indessen nicht, denselben in reinem Zustande hieraus zu isoliren, und konnte der Nachweis seiner Existenz nur durch die Bildung von Orthonitrobenzoesäure geführt werden.

In glatter und quantitativer Weise ist dann die Verbindung zuerst von S. Gabriel und Rudolf Meyer<sup>3)</sup> durch Oxydation von Nitrosomethylorthonitrobenzol mittelst Chromsäurelösung erhalten. So wichtig und interessant diese Arbeit in theoretischer Hinsicht ist, so wenig eignet sich dieselbe wegen der schwierigen Darstellung der genannten Verbindung zur Darstellung des Aldehyds in grösseren Quantitäten und wir haben uns daher bemüht bei dem Interesse, welches dieser Körper als reaktionsfähiger Aldehyd und als Orthonitrossubstanz besitzt, eine bequemere Darstellungsmethode ausfindig zu machen. Zunächst untersuchten wir die Einwirkung von Salpetersäure auf Bittermandelöl unter verschiedenen Bedingungen, ohne hier wesentlich andere Resultate zu erhalten, als Rudolph. Unter allen

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 200, 204

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 310.

<sup>3)</sup> Ibidem XIV, 828, 2332.