

langsamer. Denn von einem kleinen Präparat, das etwa 1 Jahr in einem verkorkten Präparatenglas gelegen hatte, war etwa die Hälfte noch unverändert, während die andere Hälfte in Propionyl-*p*-kresotinsäure verwandelt worden war.

Die Identität des Oxydationsproduktes wurde auch in diesem Fall mit Hilfe eines Vergleichspräparates festgestellt, das man durch kurzes, gelindes Erwärmen von *p*-Kresotinsäure mit dem doppelten Gewicht Propionylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung erhielt. Die beim Erkalten und Eindunsten ausgeschiedenen Krystalle wurden mehrfach aus Benzol umkrystallisiert und stimmten in ihren Eigenschaften mit dem auf anderem Wege entstandenen Produkt überein.

0.1673 g Sbst.: 0.3906 g CO₂, 0.0879 g H₂O.
 $C_{11}H_{12}O_4$. Ber. C 63.4, H 5.8.
 Gef. • 63.7, » 5.9.

Der Schmelzpunkt der Substanz ist nicht ganz scharf und hängt von der Schnelligkeit des Erhitzen ab. 136—137° und 139—140° bezeichnen etwa die Grenzen, innerhalb deren man ihn findet. Wie beim Aspirin und der Acetyl-*p*-kresotinsäure ist das Aussehen der Verbindung je nach dem Grade der Reinheit verschieden, denn die Substanz pflegt aus heißem Benzol zunächst in Form von Blättchen und starken breiten Nadeln herauszukommen, die nach dem Trocknen Seiden- oder Perlmutterglanz besitzen, während bei weiterem Umkrystallisieren schließlich feine, glasglänzende Nadelchen erhalten werden.

Mit Eisenchlorid gibt der Körper in der Kälte keine Färbung, doch wird die Lösung beim Kochen infolge von Abspaltung des Propionsäurerestes rasch violett.

Marburg, Chemisches Institut.

80. K. v. Auwers: Spektrochemische Notizen.

(Eingegangen am 15. März 1916.)

I. Zur Bestimmung des Brechungsindex für gelbes Licht.

Seit einigen Jahren benutze ich statt der üblichen Natriumflamme die gelbe Linie D₃ des Helium-Spektrums, die schon von H. Harting¹⁾ als Ersatz für Natriumlicht vorgeschlagen worden ist und mir auch von Hrn. F. Eisenlohr empfohlen wurde. Wenn es sich nur um vereinzelte Bestimmungen von n_D handelt, die wenig Zeit er-

¹⁾ Archiv für Optik 1, 97 [1907]; vergl. Ztschr. f. Instr.-Kunde 28, 273 [1908].

fordern, kann man mit der Natriumflamme ohne Schwierigkeiten arbeiten. Will man aber auch die Indices für die drei Hauptlinien des Wasserstoffspektrums bestimmen und zur Sicherheit Kontrollmessungen vornehmen, so ist es lästig, zwischendurch mehrfach den Brenner anzünden und abdrehen zu müssen. Vor allem stört aber die heiße Flamme die Genauigkeit der Bestimmungen, da auch bei Anbringung von Schirmen die Temperatur der Flüssigkeit im Prisma infolge der strahlenden Wärme leicht um $0.1 - 0.2^\circ$ steigt. Besonders unangenehm ist dies, wenn man bei höheren Temperaturen arbeiten muß, da diese sich schon an sich weniger leicht konstant halten lassen, und man daher die Messungen möglichst rasch hintereinander unter Fernhaltung aller störenden Einflüsse vornehmen muß. Endlich ist auch bei längerem Arbeiten mit Natriumlicht eine Abzugsvorrichtung erforderlich, durch die der Dampf des Bromnatriums, das gewöhnlich verwendet wird, weggeschafft wird.

Alles dies fällt bei Verwendung der Heliumlinie weg. Auf meinen Wunsch hat die Firma Carl Zeiß den Röhrenhalter an dem bekannten Pulfrich-Zeisschen Refraktometer so gestaltet, daß er zwei Röhren tragen kann und durch seitliche Anschlüsse bei der Drehung in zwei bestimmten Lagen festgehalten wird. Verbindet man die beiden Röhren mit einem Inductorium und einem einfachen Umschalter, so kann man mit zwei kurzen Handgriffen nach Belieben das Licht der Wasserstoff- oder der Helium-Röhre durch das Prisma fallen lassen und die Messungen rasch und bequem bei konstanter Temperatur durchführen.

Um aus den Beobachtungen n_D zu berechnen, muß man an den Zahlen der Tabellen des Pulfrich-Zeisschen Apparates, die für Natriumlicht gelten, ebenso wie bei den Messungen der Wasserstofflinien, bestimmte Korrekturen anbringen. Hr. Dr. Löwe von der Zeisschen Firma war so gütig, diese Werte zu berechnen, wofür ich ihm aufrichtig Dank sage. Seinen Mitteilungen entnehme ich Folgendes:

»Die Berechnung der Korrekturen, um Ablesungen mit dem gelben Heliumlicht in Brechungsindices für Natriumlicht umzurechnen, führte zu folgenden einfachen Formeln:

1. Prisma Ic.

	$\delta n = - \frac{22.34}{n_D}$
i	n_D
10°	1.609
42°	1.474
74°	1.303

2. Prisma IIc.

	$\delta n = - \frac{38.43}{n_D}$
i	n_D
10°	1.746
42°	1.622
74°	1.468

Die Werte von δn in Einheiten der 5. Dezimale sind die Korrektionen, die man an den mit Hilfe des Heliumwinkels aus Tabelle I^c oder II^c entnommenen Brechungsexponenten anbringen muß, damit sie für Natriumlicht gelten. Sämtliche Korrektionswerte sind negativ.^a

Entwirft man auf Grund der mitgeteilten Daten für jedes Prisma eine Kurve für die Korrektionswerte, so kann man ohne weiteres für jeden beliebigen Winkelwert die anzubringende Korrektion aus den Kurven entnehmen.

Den Fachgenossen, die häufiger Reihen von spektrometrischen Bestimmungen auszuführen haben, kann ich das Arbeiten mit Heliumlicht in der geschilderten Form warm empfehlen.

Auf die Frage des Ersatzes der Linie H_γ im Wasserstoffspektrum, deren geringe Lichtstärke sich bei spektrochemischen Untersuchungen oftmals störend geltend macht, hoffe ich später eingehen zu können.

II. Über Molekulardispersion.

Nach Beobachtungen von Willstätter und Heidelberger¹⁾ weist das Cyclo-octatetraen eine merkwürdige Anomalie der Dispersion auf. Während nämlich für M_β—M_α der gefundene Wert den berechneten nur um 14% übersteigt, schnellt die Exaltation für M_γ—M_α auf 33% hinauf. Dieser Befund steht bis jetzt ohne jedes Gegenstück da, denn die aus einem sehr umfangreichen Beobachtungsmaterial abgeleitete und sonst ausnahmslos geltende Regel besagt, daß die Werte von EΣ_β—Σ_α und EΣ_γ—Σ_α, in Prozenten der theoretischen Werte ausgedrückt, gleich oder wenig verschieden sind, so lange die Exaltation der Dispersion nicht über den Betrag von etwa 50% hinausgeht²⁾. Unterschiede von rund 20% zwischen beiden Werten sind im allgemeinen bisher nur bei äußerst stark dispergierenden Substanzen beobachtet worden, d. h. bei solchen, deren Zerstreuungsvermögen das berechnete um 100% und mehr übertrifft.

Wenn jene Dispersionsanomalie des Cyclo-octatetraens wirklich besteht, so würde sie eine Tatsache von besonderer spektrochemischer Bedeutung sein, denn sie würde beweisen, daß dem eigentümlichen Bau des Körpers ein bis jetzt einzigartiges optisches Verhalten entspricht. Nun scheint zwar nach den bestimmten Angaben der genannten Autoren, die mir durch eine gefällige briefliche Mitteilung von Hrn. Willstätter bestätigt wurden, für die Existenz der wiederholt beobachteten Erscheinung gesichert zu sein. Trotz-

¹⁾ B. 46, 522 [1913].

²⁾ Vergl. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 30 ff. [1911].

dem bleibt ein Rest von Zweifel übrig, denn wenn eine Substanz, wie im vorliegenden Fall, gelb gefärbt ist und die Linien H_β und H_γ vielleicht nahe beieinander liegen, ist auch für einen sorgfältigen Beobachter ein gelegentlicher Irrtum bei den Ablesungen nicht ausgeschlossen. Auf eine gewisse Unsicherheit der Ablesungen deutet zudem der Umstand hin, daß bei einem anderen Präparat zwar für $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ ein ähnlicher Wert wie bei dem ersten, nämlich + 37 %, gefunden wurde, dagegen für $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ + 24 % statt + 14 %; ein Unterschied, der in der etwas geringeren Reinheit der Probe keine genügende Erklärung findet.

Bei der grundsätzlichen Bedeutung der fraglichen Beobachtung wäre daher eine Nachprüfung erwünscht. Ich hatte gehofft, selber diese Aufgabe erledigen zu können, wurde aber durch verschiedene Umstände daran gehindert und habe unter den jetzigen Verhältnissen keine Aussicht, in absehbarer Zeit dies tun zu können. Ich möchte daher die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf diesen Fall lenken, damit bei günstiger Gelegenheit der interessante Kohlenwasserstoff noch einmal optisch untersucht wird.

Im Anschluß an die Untersuchung des Cyclo-octatetraens haben Willstätter und Heidelberger die spektrochemischen Konstanten einiger anderer gelber Körper, nämlich einiger Fulvene, bestimmt und glauben bei diesen Körpern ähnliche Anomalien aufgefunden zu haben. Sie beobachteten nämlich, daß die Exaltationen dieser Verbindungen von D gegen Violett hin stark ansteigen, so daß die Molekulardispersion bereits für die Strecke $H_\beta - H_\alpha$ äußerst stark erhöht ist, und neigen zu der Ansicht, daß diese Erscheinung, die sie als »selektive Exaltation der Molekulardispersion« bezeichnen, Hand in Hand mit der Farbe gehe.

Diese Vermutung trifft jedoch nicht zu; auch bieten jene Beobachtungen an den Fulvenen nichts Auffälliges. Vielmehr nehmen ausnahmslos die spektrochemischen Exaltationen beliebiger Körper vom roten nach dem violetten Ende des Spektrums zu, und nur der Grad des Anwachsens ist verschieden, je nach dem absoluten Betrage der Exaltation. Hierfür ist aber lediglich der Bau der einzelnen Verbindungen, nicht deren Farbe entscheidend.

So findet man z. B. bei den vollkommen farblosen Kohlenwasserstoffen vom Typus des Phenylbutadiens und anderen gleichfalls farblosen Substanzen mit gehäuften Konjugationen Werte für $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$, die zwischen + 100 % und + 150 % liegen¹⁾), also zum Teil die bei den Fulvenen beobachteten Exaltationen von + 105 % und + 107 %

¹⁾ Vergl. J. pr. [2] 84, 55, 73, 107 [1911].

noch übertreffen. Umgekehrt besitzen die stark gelb gefärbten aliphatischen 1.2-Diketone, denen eine wirksame exaltierende Gruppe fehlt, fast normale Moldispersionen, denn aus Brühl's¹⁾ Beobachtungen berechnet sich für das Diacetyl $E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha} = + 6\%$ und für das Acetyl-propionyl $E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha} = + 2\%$ ²⁾.

Es dürfte sich daher empfehlen, die Bezeichnung »selektive Exaltation der Moldispersion« auf Fälle zu beschränken, in denen tatsächlich Anomalien der Moldispersion vorliegen. Hierfür würde freilich bis auf weiteres das Cyclo-octatetraen das einzige Beispiel bilden.

Um Mißverständnisse zu verbüten, sei ausdrücklich betont, daß das Anwachsen der Exaltationen nach dem Violettt hin im allgemeinen nur dann zutage tritt, wenn man deren absolute Werte mit einander vergleicht. Drückt man dagegen, wie üblich, die Exaltationen der Moldispersionen in Prozenten der theoretischen Werte aus, so erhält man, so lange es sich nicht um äußerst stark zerstreuende Substanzen handelt, für die Strecken $H_{\beta}-H_{\alpha}$ und $H_{\gamma}-H_{\alpha}$ nahe beieinander liegende Werte, da bei den schwach und mittelstark dispergierenden Körpern die Exaltationen der Dispersionen annähernd proportional dem wachsenden absoluten Betrage zunehmen, der Quotient aus beiden also ziemlich konstant bleibt. Darauf beruht es, daß man mit der bereits früher gemachten Einschränkung, d. h. bei Verbindungen, deren Moldispersion höchstens um etwa 50 % erhöht ist, die Werte von $E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$ und $E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, mit einander vertauschen kann.

Es sei in diesem Zusammenhang noch eine Bemerkung über die Angabe spektrochemischer Konstanten gestattet! Die meisten Autoren pflegen außer den berechneten und gefundenen Werten von M_{α} , M_{β} , $M_{\beta} \leftarrow M_{\alpha}$ und $M_{\gamma} - M_{\alpha}$ auch noch beide Arten von Werten für M_{β} und M_{γ} zu geben. Vermutlich geschieht dies, weil in dem vortrefflichen Hilfsbuch von Roth und Eisenlohr die Tabellen der Atomrefraktionen und deren Multipla neben den Werten für $H_{\beta}-H_{\alpha}$ und $H_{\gamma}-H_{\alpha}$ auch die Werte für H_{β} und H_{γ} bringen, obwohl die Autoren an anderer Stelle (S. 89) selber darauf hinweisen, daß man in weitaus den meisten Fällen letztere Zahlen nicht mit heranziehen werde.

Meiner Meinung nach ist die Anführung und Vergleichung jener Werte nicht nur überflüssig, sondern vielfach sogar störend. Überflüssig sind diese Zahlen bei allen optisch normalen, d. h. nicht exaltierten oder deprimierten Substanzen, denn in diesen Fällen stimmen die für M_{β} und M_{γ} berechneten und gefundenen Werte ebensogut

¹⁾ J. pr. [2] **50**, 141 [1894].

²⁾ n_{β} ist für diese Substanz nicht bestimmt worden.

überein wie die für M_α und M_D ; es genügt daher vollkommen, diese beiden Wertpaare anzugeben und die Zahlen nicht unnötig zu häufen.

Störend wirkt dagegen die Aufführung jener Werte bei spektrochemisch anormalen Verbindungen, und zwar aus folgenden Gründen. Die Atomrefraktionen sind bekanntlich aus einem Beobachtungsmaterial abgeleitet worden, zu dem nach Möglichkeit nur optisch normale, schwach dispergierende Substanzen verwendet wurden. Die mit diesen Konstanten berechneten Werte für M_α bis M_γ decken sich daher mit den wirklichen nur bei solchen Verbindungen, nicht dagegen bei allen stärker zerstreuenden. Und zwar nimmt die Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Werten nach dem, was oben ausgeführt wurde, nach dem violetten Ende des Spektrums zu. Ein Körper, der für M_α und M_D eine mäßige Exaltation aufweist, wird daher in Bezug auf M_β schon erheblich stark exaltiert sein, und noch stärker ist naturgemäß der Überschuß für M_γ .

Als Maß für die Stärke von Exaltationen der Refraktion dienen aber allgemein die Überschüsse des Brechungsvermögens für die Linien H_α und D, denn aus diesen Zahlen sind die »Normalwerte« für die Erhöhung der Molrefraktion in den einzelnen Körpergruppen abgeleitet worden. An sich würde es genügen, eine der beiden Linien zu benutzen, da aber beide Reihen von Werten wenig von einander abweichen und sich gegenseitig kontrollieren, ist es zweckmäßig, möglichst beide Zahlengrößen zu ermitteln, zumal dadurch auch in vielen Fällen der Vergleich von Beobachtungen verschiedener Forscher erleichtert wird.

Werden daneben aber noch die Exaltationen der Refraktion für die Linien H_β und H_γ angegeben, die von jenen, im allgemeinen recht konstanten, Normalwerten um wechselnde Beträge abweichen, so wirkt dies nur verwirrend, ohne etwas zu nützen.

Die Atomrefraktionen für H_β und H_γ sind bestimmt worden, um mit ihrer Hilfe die Atomdispersionen $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ berechnen zu können; sie dienten also lediglich als Mittel zum Zweck. Man sollte daher gleichfalls aus den Beobachtungen M_β und M_γ nur berechnen, um die Werte $M_\beta - M_\alpha$ und $M_\gamma - M_\alpha$ bilden zu können, nicht aber jene Hilfsgrößen mit aufführen. Die Linien im blauen und violetten Teil des Spektrums eignen sich der Natur der Dinge nach nur zur Ermittlung von Dispersionswerten, und dies sollte auch bei der Darstellung von Beobachtungsergebnissen zum Ausdruck kommen.

Es empfiehlt sich daher im Interesse der Klarheit und Einheitlichkeit zwischen Refraktions- und Dispersions-Werten eine reine Scheidung aufrecht zu erhalten und die irreführenden oder zum

mindesten überflüssigen Werte M_3 und M_7 fortzulassen¹⁾. Die beiden Wertpaare $E\Sigma_a$ und $E\Sigma_D$ als Maß für die Exaltationen des Brechungsvermögens und $E\Sigma_3 - \Sigma_a$ und $E\Sigma_7 - \Sigma_a$ als Maß für die Erhöhung des Zerstreuungsvermögens genügen in allen Fällen.

III. Über Piperylen.

Durch die Untersuchungen von Thiele²⁾ ist für das Piperylen an Stelle der früheren Formel I die zweite wahrscheinlich gemacht



worden. Kürzlich hat Harries³⁾ versucht, mit Hilfe seiner Ozonmethode eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Formeln zu treffen, gelangte jedoch nicht zum Ziel, da sich aus den Spaltungsprodukten des sehr explosiven Diozonids kein sicherer Schluß auf die Konstitution des Kohlenwasserstoffes ziehen ließ.

In dieser Arbeit teilt jedoch Harries optische Daten über das Piperylen mit, aus denen unzweitzaft erhellt, daß dieser Körper tatsächlich die ihm von Thiele zugeschriebene Struktur besitzt. Aus den Harriesschen Beobachtungen berechnen sich nämlich Exaltationen der Mol-Refraktion und -Dispersion, wie sie für Verbindungen mit einer ungestörten Konjugation C:C.C:C oder C:C.C:O typisch sind. Zum Beweise seien hier die $E\Sigma$ -Werte des Piperylens, des Hexadiens-2.4 und des Crotonaldehyds zusammengestellt:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_3 - \Sigma_a$	$E\Sigma_7 - \Sigma_a$
$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$. . .	+ 1.81	+ 2.10	—	+ 53%
$\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$. . .	+ 1.96	+ 2.03	+ 52%	+ 52%
$\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:O$. . .	+ 1.77	+ 1.85	+ 49%	+ 55%

Ein Kohlenwasserstoff von der Formel I würde dagegen spektrochemisch völlig normal sein.

Auch die Annahme, das Piperylen sei ein Gemisch beider Kohlenwasserstoffe, trifft für das von Harries optisch untersuchte Präparat kaum zu; im Gegenteil beweist die bemerkenswerte Höhe der Exaltationen, daß jenes Präparat einen hohen Grad von Reinheit besessen hat, denn jede nennenswerte Beimengung eines Stoffes ohne Konjugation würde die Exaltationen herabgedrückt haben, wie man es an weniger sorgfältig dargestellten Proben mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe nur zu häufig beobachtet. Untergeordnete Beimengungen frem-

¹⁾ In meinen ersten spektrochemischen Mitteilungen habe ich selber diese Werte mit aufgeführt, da ich die geschilderten Verhältnisse noch nicht genügend erkannt hatte.

²⁾ A. 319, 226 [1901].

³⁾ A. 410, 16 ff., 54 ff. [1915].

der Substanzen lassen sich freilich spektrochemisch nicht nachweisen, aber da bei Verbindungen mit konjugierten Systemen ganz allgemein die Exaltationen mit dem Reinheitsgrad wachsen und kein Dien oder einfacher ungesättigter Aldehyd mit höheren Exaltationen bekannt ist, unterliegt es keinem Zweifel, daß das Harriessche Piperylen im gewöhnlichen Sinne des Wortes reines α -Methyl-butadien gewesen ist.

Dem widerspricht auch nicht die Tatsache, daß aus Piperylen-Präparaten regelmäßig neben einem festen Tetrabromid vom Schmp. 114° ein flüssiges Isomeres erhalten wird. Denn das Tetrabromid des isomeren Kohlenwasserstoffes I ist aller Wahrscheinlichkeit nach gleichfalls ein fester, bei 86—87° schmelzender Körper¹⁾; in jenem Öl wird man daher wohl ein stereoisomeres Piperylenbromid zu suchen haben.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ Vergl. Demjanow und Dojarenko, B. 40, 2589 [1907].

Berichtigung.

Jahrg. 49, Heft 4/5, S. 446, 110 mm v. o. lies: »Heinrich« statt »Gustav«.