

dung von Indigo zu erhalten, der sich beim Schütteln mit Chloroform leicht auflöst. Mit Hilfe der Indigo-Reaktion konnten 2—5 mg Thymin noch gut durch die blau gefärbte Chloroform-Lösung identifiziert werden.

Orientierende Versuche haben ergeben, daß Uracil und Cytosin die erwähnten Reaktionen nicht im geringsten stören und somit der Nachweis von Thymin neben diesen Pyrimidinen gelingt. Auch Zucker scheint auf diese Reaktion keinen Einfluß zu haben, und es werden diesbezügliche Versuche, sobald uns mehr Thymin zur Verfügung steht, ausgeführt werden.

## 5. K. v. Auwers und H. Kolligs: Über den molekularen Brechungskoeffizienten.

(Eingegangen am 31. Oktober 1921.)

Vor einem Jahr hat F. Eisenlohr, z. T. gemeinsam mit E. Wöhlisch, an dieser Stelle<sup>1)</sup> dargelegt, daß zwischen dem Produkt  $M \times n_D^{20}$ , das als molekularer Brechungskoeffizient bezeichnet wird, und der Struktur organischer Verbindungen zahlenmäßige Beziehungen bestehen. Berechnet man aus den von Eisenlohr und Wöhlisch nach bekannter Methode ermittelten Atom-Äquivalenten die »theoretischen« Werte jenes Koeffizienten für verschiedene Substanzen und vergleicht diese Zahlen mit den durch den Versuch gelieferten Werten, so findet man, daß Zahl, Natur und gegenseitige Stellung von Seitenketten, sowie Bindungsverhältnisse aller Art auf den molekularen Brechungskoeffizienten einen bestimmenden Einfluß ausüben. Nach Ansicht Eisenlohrs sind die von ihm aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten so allgemeiner Natur und so scharf, daß sie einen empfindlichen Prüfstein für die Reinheit von Präparaten bilden, die Berechnung der Brechungsindices beliebiger Verbindungen aus denen ihrer Isomeren und Homologen ermöglichen und den Ort von Seitenketten in acyclischen und cyclischen Substanzen festzustellen gestatten.

Namentlich der letzte Punkt ist von praktischer Bedeutung, da die Leistungsfähigkeit der Spektrochemie, wie sie Brühl geschaffen hat, auch in ihrer verfeinerten Form in dieser Beziehung viel zu wünschen übrig läßt. Zwar haben Eykman und Auwers eine Reihe von Regeln über die Molekularrefraktion aliphatischer, hydro-aromatischer und aromatischer Körper aufgestellt, die in gewissen einfachen Fällen zur Entscheidung solcher Probleme der Strukturchemie ver-

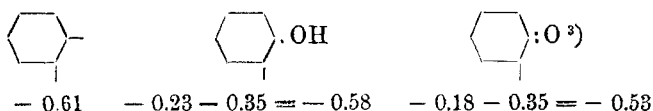
<sup>1)</sup> B. 53, 1746, 2053 [1920]; 54, 299 [1921].

wandt werden können, aber meist muß die Spektrochemie die Antwort auf solche Fragen schuldig bleiben. Der neue Ausdruck ist daher als eine sehr erwünschte und wertvolle Bereicherung und Ergänzung der Spektrochemie zu begrüßen, wenn er in Wirklichkeit hält, was er verspricht.

Leider sind hieran vorläufig starke Zweifel berechtigt. Eisenlohr und sein Mitarbeiter haben ein umfangreiches, in der Literatur nielergelegtes Material mit großem Fleiß für ihre Zwecke berechnet, aber die Art, wie dieses Material verwendet wird, fordert vielfach zum Widerspruch heraus und läßt die gezogenen Schlüsse fragwürdig erscheinen. Es ist das gute Recht jedes Entdeckers einer neuen Gesetzmäßigkeit, Fälle, die sich den Regeln nicht fügen wollen, fürs erste beiseite zu lassen, wenn sie vereinzelte Ausnahmen darstellen und die Regeln im übrigen fest begründet sind. Man kann in solchen Fällen auch Zweifel an der Reinheit der früher untersuchten Präparate oder an der Zuverlässigkeit der Bestimmungen äußern, aber doch nur, wenn dazu ein genügender Anlaß vorliegt. Ohne einen solchen und ohne jede experimentelle Nachprüfung die übereinstimmenden Angaben verschiedener Forscher nur deswegen für unrichtig zu erklären, weil sie einer vermuteten Regelmäßigkeit nicht entsprechen, erscheint uns unzulässig. Vor allem aber müssen wir scharfen Einspruch dagegen erheben, daß sorgfältig bestimmte experimentelle Daten durch Zahlen ersetzt werden, die auf unsicheren Grundlagen künstlich berechnet sind, und diese »korrigierten« Werte dann für theoretische Betrachtungen benutzt werden.

Wir beschränken uns zur Kennzeichnung dieser Arbeitsweise auf 2 Beispiele aus dem Gebiet der hydro-aromatischen Verbindungen.

Eisenlohr<sup>1)</sup> glaubt, daß für solche Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone der Cyclohexan-Reihe, die er als analog gebaut ansieht, die Beziehung besteht, daß die um 0.35 verminderten E-Werte<sup>2)</sup> des Alkohols und des Ketons innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem E-Wert des Kohlenwasserstoffs sind, wie z. B.:



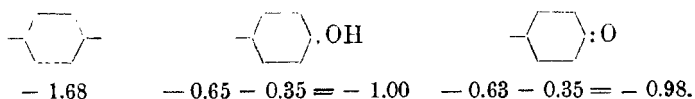
Von den 11 Alkoholen und 10 Ketonen, an denen er diese Gesetzmäßigkeit nachzuweisen sucht, besitzen nach den Literatur-

<sup>1)</sup> B. 54, 315 ff. [1921].

<sup>2)</sup> Unter E-Wert ist die Abweichung des für  $M \propto n_D^{20}$  gefundenen Wertes vom berechneten zu verstehen.

<sup>3)</sup> Die Striche an den Sechsecken bedeuten Methylgruppen.

angaben 2 Alkohole und 3 Ketone Brechungsindices, die dieser Regel widersprechen. Zu diesen gehören das 1.4-Methyl-cyclohexanol und das 1.4-Methyl-cyclohexanon, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Eisenlohr schließt daraus, daß die E-Werte dieses Alkohols und dieses Ketons und damit auch die bisherigen Angaben über die Brechungsindices dieser Substanzen unrichtig sind. Die wahren E-Werte glaubt er aus zahlenmäßigen Beziehungen berechnen zu können, die zwischen stellungsisomeren Cyclohexan-Derivaten bestehen sollen (vergl. die angeführte Abhandlung), und gelangt auf diese Weise beim 1.4-Methyl-cyclohexanol zu den Werten — 1.34 und — 1.20 für E, und beim 1.4-Methyl-cyclohexanon zu den Zahlen — 1.18 und — 1.07. Weiter wird dann gezeigt, daß die so gewonnenen »korrigierten« E-Werte der oben aufgestellten Regel — wenigstens annähernd — entsprechen.

Wie steht es nun mit der Berechtigung zu dieser »Korrektur«?

Berechnet man aus den Mittelwerten der von Eisenlohr errechneten Zahlen (— 1.27 und — 1.13) die Brechungsindices, die zu diesen Werten gehören, so ergibt sich

für 1.4-Methyl-cyclohexanol  $n_D^{20} = 1.4528$ , statt gef. 1.4583 (Mittel)<sup>1)</sup>,  
 » 1.4-Methyl-cyclohexanon  $n_D^{20} = 1.4391$ , » » 1.4444 ( » )<sup>1)</sup>.

Die Differenzen sind, wie jeder Kenner der Verhältnisse sofort sieht, so groß, daß sie, falls Eisenlohrs durch Rechnung gefundene Zahlen richtig wären, nur durch ganz grobe Verunreinigung der untersuchten Präparate zu erklären wären. Nun lagen von jenem Alkohol seinerzeit 4 Bestimmungen von  $n_D$  von verschiedenen Forschern an 3 verschiedenen Präparaten vor, von denen zum mindesten das eine mit aller Sorgfalt gereinigt worden war. Die gefundenen Werte bewegen sich zwischen den Grenzen 1.4571 und 1.4596, liegen also sämtlich weit höher als die Zahl, die der Eisenlohorsche E-Wert verlangt. Die einzigen denkbaren Verunreinigungen, die eine so starke Erhöhung des Brechungsindex hätten bewirken können, sind Cyclohexanol und 1.2-Methyl-cyclohexanol. Aber von dem ersten hätten etwa 40 %, von dem zweiten etwa 50 % beigemengt sein müssen, was wohl auch Hr. Eisenlohr nicht ernstlich glauben wird. Auch Raumisomerie kann hier nicht mitsprechen, denn bei

<sup>1)</sup> A. 410, 309, 319 [1915].

so einfachen Verbindungen sind die Unterschiede in den Konstanten der Stereoisomeren, soweit die bisherigen Untersuchungen ein Urteil erlauben, in der Regel sehr gering. Neuere Bestimmungen, die an Skitaschen Präparaten im hiesigen Institut ausgeführt wurden, ergaben für die *cis*-Form den Wert 1.4586 und für die *trans*-Form 1.4592. Erwähnt sei endlich, daß Hr. A. Schmelzer an einem Präparat, dessen Reinheit durch den Schmelzpunkt seines Phenyl urethans (123.5—124.5°) bewiesen wurde,  $n_D^{20} = 1.4581$  fand, während wir an einem Präparat, das vor der Untersuchung mit Natrium und siedendem Alkohol behandelt worden war, um es von jeder Spur etwa beigemengten Ketons zu befreien, den Wert 1.4579 erhielten. Der Mittelwert 1.4585 aus diesen 4 neuen Beobachtungen fällt mit dem alten Mittel fast zusammen.

Nicht anders steht es mit dem Keton. Wir wissen nicht, ob sich Hr. Eisenlohr die Frage vorgelegt hat, wodurch ein Präparat, das über das Semicarbazon gereinigt worden war und innerhalb 0.6° siedete, so stark verunreinigt gewesen sein könnte, daß sein Brechungsindex viel zu hoch gefunden wurde. Die Unwahrscheinlichkeit der aus dem Eisenlohrrschen E-Wert berechneten Zahl 1.4391 ergibt sich schon daraus, daß das 1.4-Methyl-cyclohexanon mit diesem Wert gänzlich aus der Reihe der übrigen Cyclohexanone herausfallen würde, denn wenn man von einer vereinzelt, wahrscheinlich zu niedrig ausgefallenen Bestimmung am 1.3-Derivat, die 1.4417 ergeben hat, absieht, findet man, daß  $n_D^{20}$  bei den 20 Ketonen, die seinerzeit miteinander verglichen wurden, nie unter 1.442 sinkt. Der völligen Sicherheit halber haben wir auch diesen Körper nochmals untersucht. Das aus dem konstant schmelzenden Semicarbazon abgeschiedene Keton ging sofort völlig konstant über; wir fanden  $n_D^{20} = 1.44504$ , was sich mit der Beobachtung von Auwers und Hinterseber: 1.4452 fast deckt.

Es unterliegt also nicht dem geringsten Zweifel, daß die für das 1.4 Methyl-cyclohexanol und -cyclohexanon experimentell gefundenen Werte des Brechungsindex zutreffend sind und nicht leichten Herzens einer vermeintlichen Gesetzmäßigkeit zuliebe durch Zahlen, die nur errechnet worden sind, ersetzt werden dürfen.

Auf die Besprechung weiterer ähnlicher Fälle, die sich in der Eisenlohrrschen Arbeit finden, verzichten wir. Daß es sich hierbei nicht um vereinzelte Ausnahmen handelt, beweist die oben gemachte Zahlenangabe, nach der sich fast  $\frac{1}{3}$  der herangezogenen Alkohole und fast  $\frac{1}{3}$  der Ketone den angenommenen Gesetzmäßigkeiten ohne »Korrekturen« nicht fügen. Da nun experimentell festgestellte Tatsachen schwerer wiegen als Hypothesen, so ergibt sich für jeden unbefangenen Beurteiler mit Notwendigkeit der Schluß, daß jene von Eisenlohr angenommene Beziehung zwischen den E-Werten der von

ihm verglichenen Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone in Wahrheit nicht besteht oder zum mindesten keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Dann kann man aber auf diesem Wege weder Strukturfragen lösen, noch die Reinheit von Präparaten prüfen.

Den gleichen Bedenken begegnen die Versuche Eisenlohrs, die E-Werte und damit die Brechungsindices eines Cyclohexanols oder Cyclohexanons aus den entsprechenden Konstanten seiner Isomeren zu berechnen. Denn wiederum werden kurzerhand un-bequeme Versuchsdaten auf Grund vermeintlich allgemein gültiger Regelmäßigkeiten »korrigiert«, ohne daß praktische Versuche zur Aufklärung der Widersprüche gemacht werden. Auch diesen Regeln kann daher vorläufig keine Bedeutung für die Praxis beigelegt werden.

Auf die vielen zahlenmäßigen Beziehungen, die nach Eisenlohr zwischen den Isomeren und Homologen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe, die sich vom Cyclohexan ableiten, bestehen, gehen wir hier nicht ein. Die Fülle der Zahlen, die der Autor bringt, läßt jedenfalls das Eine deutlich erkennen, daß der molekulare Brechungskoeffizient gegen Strukturänderungen ungemein empfindlich ist. Schwieriger läßt sich die Sicherheit dieser Zahlen und damit der Grad ihrer praktischen Verwertbarkeit beurteilen, da manches, wie z. T. Eisenlohr selber bemerkt, noch unklar ist. Wir warten daher bis auf weiteres die von ihm in Aussicht gestellte experimentelle Untersuchung dieser Verhältnisse ab.

#### Kohlenwasserstoffe der Benzol-Reihe.

Eingehender haben wir uns mit den Kohlenwasserstoffen der Benzol-Reihe beschäftigt, da hier nach Eisenlohr die Beziehungen zwischen E-Weiten und Konstitution so streng geregelt sind, daß die Berechnung von Brechungsindices auseinander in weitestem Umfang möglich sein soll. Auch diese Eisenlohrsche Arbeit bringt ein reiches Zahlenmaterial, aber wieder vermißt man jede eigene experimentelle Prüfung, auch dort, wo sie recht geboten gewesen wäre.

Das gilt zunächst für die Brechungsindices selber. Da die Werte von  $n_D^{20}$  für die einzelnen Kohlenwasserstoffe die Grundkonstanten sind, auf denen alle Berechnungen beruhen, ist deren möglichst einwandfreie Bestimmung die erste Aufgabe, wenn man mit dem molekularen Brechungskoeffizienten arbeiten will. Nun sind die Brechungsindices meist bei anderen Temperaturen bestimmt worden, die Literaturangaben müssen daher zunächst auf die Normaltemperatur von 20° umgerechnet werden. In der Spektrochemie pflegt man als mittleren Betrag der Änderung für je 1° den Wert 0.00045 anzu-

nehmen und mit diesem Faktor zu rechnen. Eisenlohr<sup>1)</sup> schreibt indessen: »Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe wird man gut daran tun, den für Benzol festgestellten Faktor  $-\frac{dn}{dt} = 0.00065$  bzw. 0.00060 zu benutzen (vergl. Landolt-Börnsteins Tabellen, 4. Aufl., S. 1025). Bei den in dieser Arbeit aufgeführten Umrechnungen ist dies geschehen, und zwar wurde für Benzol die erste, für die Benzol-Homologen die zweite Zahl benutzt«. Besser hätte Hr. Eisenlohr getan, wenn er die in den Tabellen für Benzol und Toluol angegebenen Werte nicht ohne jede Prüfung auf die homologen Kohlenwasserstoffe übertragen, sondern die kleine Mühe nicht gescheut hätte, der Sicherheit halber an einigen Präparaten der Institutsammlung den Faktor zu bestimmen oder einen seiner Mitarbeiter damit zu beauftragen. Wir haben an seiner Stelle diese Untersuchung ausgeführt und legen das Ergebnis in der folgenden Tabelle vor. Alle benutzten Präparate, die z. T. aus der Sammlung stammten, z. T. frisch dargestellt worden waren, wurden vor den Bestimmungen über Natrium destilliert.

Tabelle 1.

| Name                          | t     | $n_D$   | Faktor | Name                              | t     | $n_D$   | Faktor |
|-------------------------------|-------|---------|--------|-----------------------------------|-------|---------|--------|
| Benzol                        | 5.6°  | 1.51011 | 0.000  | <i>p</i> -Methyl-äthyl-benzol     | 6.2°  | 1.50088 | 0.000  |
|                               | 20.1° | 1.50143 | 60     |                                   | 24.4° | 1.49287 | 44     |
|                               | 6.8°  | 1.50908 | 62     | <i>o</i> Methyl-propyl-benzol     | 5.7°  | 1.50594 | 46     |
|                               | 20.0° | 1.50092 |        |                                   | 20.0° | 1.49931 |        |
| Toluol                        | 4.9°  | 1.50496 | 56     | <i>m</i> -Methyl-propyl-benzol    | 5.2°  | 1.50185 | 46     |
|                               | 19.9° | 1.49653 |        |                                   | 20.0° | 1.49510 |        |
| Äthyl-benzol                  | 7.0°  | 1.50264 | 51     | <i>p</i> -Methyl-propyl-benzol    | 5.1°  | 1.50200 | 44     |
|                               | 20.0° | 1.49606 |        |                                   | 20.0° | 1.49542 |        |
| Propyl-benzol                 | 5.1°  | 1.49928 | 46     | <i>p</i> -Methyl-isopropyl-benzol | 5.9°  | 1.49752 | 44     |
|                               | 20.0° | 1.49241 |        |                                   | 24.1° | 1.48942 |        |
| Isopropyl-benzol              | 5.8°  | 1.49885 | 48     | <i>p</i> -Diäthyl-benzol          | 5.0°  | 1.50341 | 45     |
|                               | 20.0° | 1.49199 |        |                                   | 20.0° | 1.49671 |        |
| <i>m</i> -Xylol               | 5.15° | 1.50477 | 47     | Pseudocumol                       | 6.8°  | 1.51106 | 44     |
|                               | 20.0° | 1.49782 |        |                                   | 19.9° | 1.50327 |        |
| <i>p</i> -Xylol               | 6.5°  | 1.50315 | 47     | Mesitylen                         | 6.7°  | 1.50595 | 46     |
|                               | 19.9° | 1.49685 |        |                                   | 20.0° | 1.49983 |        |
| <i>o</i> -Methyl-äthyl-benzol | 5.5°  | 1.51053 | 46     | Prehnitol                         | 6.3°  | 1.52454 | 43     |
|                               | 20.0° | 1.50381 |        |                                   | 20.0° | 1.51865 |        |
| <i>m</i> -Methyl-äthyl-benzol | 7.0°  | 1.50220 | 45     | Äthyl-mesitylen                   | 6.8°  | 1.51756 | 45     |
|                               | 19.8° | 1.49650 |        |                                   | 20.0° | 1.51167 |        |

<sup>1)</sup> B. 53, 2055 Anm. [1920].

Man sieht, daß das Benzol, wie so oft Anfangsglieder einer Reihe, eine Ausnahmestellung einnimmt. Auch im Toluol ist der Faktor noch deutlich erhöht, wenn auch weniger stark, und ein Rest dieser Anomalie tritt noch im Äthyl-benzol auf. Bei allen übrigen untersuchten Homologen des Benzols gruppieren sich aber die Werte des Faktors mit geringen Schwankungen um den alten Mittelwert 0.00045, mit dem früher die Untersuchungen vorgenommen worden sind. Durch Anwendung seines vermeintlich »richtigeren« Umrechnungsfaktors 0.00060 hat also Eisenlohr die Literaturangaben über die Brechungsindices der aromatischen Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme des Benzols und Toluols, nicht verbessert, sondern verschlechtert.

Die sich daraus im molekularen Brechungskoeffizienten ergebenden Differenzen sind zwar im allgemeinen gering; da es sich aber bei den von Eisenlohr angeführten zahlenmäßigen Beziehungen z. T. auch um recht kleine Beträge — unter 0.5 — handelt, können diese Abweichungen doch ins Gewicht fallen. Beispielsweise findet man für Propyl-benzol aus der Literaturangabe  $n_D^{12.25} = 1.49549$  den Wert von  $M \times n_D^{20}$  je nach dem angewandten Faktor zu 179.11 oder 179.24.

Schwerer wiegt, daß auch auf dem Gebiet der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Tatsachen, wie sie sich auf Grund früherer Forschungen darstellen, nicht selten den von Eisenlohr behaupteten Regelmäßigkeiten widersprechen, und wiederum ohne Beweis die Regeln für richtig, die Beobachtungen aber für falsch erklärt werden. Nun stammen die beanstandeten Angaben, ebenso wie fast alle anderen, die Eisenlohr für seine auf aromatische Kohlenwasserstoffe bezüglichen Rechnungen benutzt, aus einer Arbeit, die der eine von uns für spektrochemische Zwecke ausgeführt hat<sup>1)</sup>. Es wurden damals nicht nur frühere Beobachtungen »gesichtet«, um einen von Eisenlohr mehrfach angewandten Ausdruck zu benutzen, sondern es wurden, da man größte Genauigkeit anstrebte, sämtliche erforderlichen Kohlenwasserstoffe für die Untersuchung eigens dargestellt und sorgfältig gereinigt; auch wurden in einer Reihe von Fällen mehrere Präparate, die nach verschiedenen Methoden gewonnen worden waren, für die Bestimmungen verwendet. Auch die möglichen Fehlerquellen der für die Bereitung der Präparate benutzten Verfahren und die Mittel zu ihrer Beseitigung sind in der Arbeit ausführlich besprochen worden.

Natürlich kann trotz aller aufgewendeten Mühe und trotz aller Vorsichtsmaßregeln das eine oder andere Präparat nicht vollkommen rein gewesen sein. Aber wenn Hr. Eisenlohr einen solchen Ver-

<sup>1)</sup> A. 419, 92 [1919].

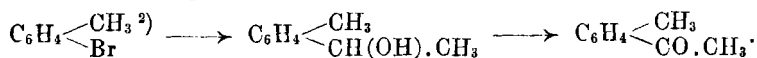
dacht hegte, hätte er dessen Berechtigung experimentell prüfen müssen, statt Beobachtungsdaten auf Grund erst zu beweisender Regeln zu verwerfen.

Auch hier haben wir, um Klarheit zu schaffen, die Nachprüfung übernommen.

Nach Eisenlohr sollen die von Auwers untersuchten Präparate von *m*-Äthyl- und *m*-Propyl-toluol, *p*-Äthyl-<sup>1)</sup> und *p*-Propyl-toluol und *p*-Diäthyl-benzol<sup>1)</sup> unrein gewesen sein. Da alle diese Substanzen aus entsprechenden Ketonen durch Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure dargestellt worden waren, konnte man in der Tat auf die Vermutung kommen, daß sie alle eine durch die angewandte Methode bedingte, bisher übersehene Verunreinigung enthielten.

Wir haben daher die ersten 4 Verbindungen nochmals auf verschiedenen Wegen dargestellt, z. T. auch die früher untersuchten Präparate noch weiter zu reinigen gesucht. Letzteres geschah mit einigen nach Clemmensen dargestellten Präparaten, die erneut mit amalgamiertem Zink und Salzsäure gekocht wurden. Jedoch erwiesen sich ihre physikalischen Konstanten nach dieser Behandlung als unverändert; die Reduktion war also bereits früher vollkommen gewesen.

Es wurden dann neue Präparate nach Clemmensen bereitet. Einige der hierzu erforderlichen Ketone stellte man auf doppelte Weise dar: Einmal wandte man, wie üblich, die Friedel-Craftssche Methode an; das andere Mal schlug man einen Weg ein, der folgendem Beispiel entspricht:



Die so gewonnenen Präparate stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen überein. Damit war bewiesen, daß nicht etwa bei den Friedel-Craftsschen Synthesen ein schwer zu entfernendes Nebenprodukt entstanden war.

Da der Gedanke an sauerstoff-haltige Verunreinigungen am nächsten lag, destillierte man die durch Reduktion aus den Ketonen erhaltenen Kohlenwasserstoffe bis zu 6-mal über Natrium. Da das Natrium zum Schluß völlig blank blieb, waren Beimengungen von hydroxylhaltigen Substanzen ausgeschlossen. Auch von Keton waren die Präparate frei, denn *p*-Nitrophenyl-hydrazin war ohne jede Wirkung auf sie, während Vergleichspräparate, die mit Spuren von

<sup>1)</sup> Gefällige briefliche Mitteilung.

<sup>2)</sup> Die verwendeten Bromderivate wurden aus chemisch reinem *m*- und *p*-Toluidin gewonnen. Für gütige Überlassung der ersten Substanz sagen wir der Firma Leopold Cassella & Co. verbindlichsten Dank.



Keton versetzt waren, sich auf Zusatz des Reagenses deutlich verfärbten. Die Konstanten der so gewonnenen neuen Präparate stimmten mit denen der früher nach Clemmensen dargestellten Proben überein.

Ein anderes Verfahren bestand darin, daß man in den Carbinolen von der Form  $C_6H_5-\overset{CH_3}{\underset{CH(OH).R}{<}}$  das Hydroxyl durch Brom ersetzte und diese Bromide, deren Reinheit durch Analysen festgestellt wurde, mit Natrium und feuchtem Äther reduzierte. Die Ausbeuten an konstant siedenden Endprodukten schwankten, da die gleichzeitige Bildung von Dibenzylderivaten nicht ganz verhindert werden konnte. Die Brechungsindices dieser Präparate waren meist etwas niedriger als die der ersten Gruppe; nur in einem Fall, beim *p*-Methyl-propyl-benzol, waren die Werte fast identisch.

Drittens arbeiteten wir nach der Fittigschen Methode. Die Brechungsindices dieser Präparate waren sämtlich kleiner; durchschnittlich blieben sie um 0.002–0.003 hinter den Indices der nach Clemmensen gewonnenen Produkte zurück.

Diese Abweichungen gehen weit über die Feldergrenzen der Bestimmung von Brechungsindices hinaus, sind also durch die verschiedene Beschaffenheit der Präparate bedingt.

Ähnliches haben wir beim Cymol festgestellt. In der Auwerschen Arbeit wurden die Konstanten von 8 Präparaten mitgeteilt. Von diesen hat Eisenlohr gerade dasjenige für seine Berechnungen benutzt, das am meisten von allen anderen abweicht und durch die Art seiner Darstellung — aus Toluol und Isopropylbromid nach Friedel-Crafts — keinesfalls eine besondere Gewähr für Einheitlichkeit bietet. In der Tat erhielten wir bei einer Wiederholung des Versuchs der Hauptsache nach einen anderen Körper, dessen nähere Untersuchung wir vorläufig zurückgestellt haben. Aber auch die auf anderen Wegen dargestellten Cymol Präparate stimmen in ihren Eigenschaften nicht genügend überein, denn die aus Campher gewonnenen Proben haben einen niedrigeren Brechungsindex als die Präparate, die aus reiner *p*-Cymol-sulfonsäure abgeschieden wurden. Wir konnten diese Tatsache, die bereits aus den früheren Literaturangaben hervorging, durch neue Beobachtungen bestätigen.

Welche Präparate den größeren Anspruch auf Reinheit erheben können, läßt sich vorläufig weder in diesem, noch in den oben besprochenen Fällen sagen. Vom chemischen Standpunkt aus könnte man dazu neigen, die nach Clemmensen dargestellten Präparate der verschiedenen Alkyl-toluole als die reineren anzusehen, da sie glatt in guter Ausbeute entstanden und rasch einen konstanten Siedepunkt zeigten, während die Produkte der Fittigschen Synthese, wie fast immer, nur durch oft wiederholte Fraktionierung von den unvermeidlichen Nebenprodukten getrennt werden konnten und schließlich der

Menge nach sehr zusammengeschrumpft waren. Andererseits stimmen, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Brechungsindices der »Fittig-Präparate« besser zu den von Eisenlohr für analoge Verbindungen nachgewiesenen zahlenmäßigen Beziehungen, und wir verkennen keineswegs das Gewicht dieses Argumentes, dessen Beweiskraft nur dadurch beeinträchtigt wird, daß im Fall des Cymols sich vorläufig auf keine Weise ein Einklang zwischen den Eisenlohrrschen Regeln und den Indices der verschiedenen Präparate herstellen läßt. Da es sowohl von praktischem, wie von theoretischem Interesse ist, die Ursache der Unterschiede in den Eigenschaften jener Präparate zu ergründen und die Zuverlässigkeit der Eisenlohrrschen Regeln an diesen Beispielen zu prüfen, sollen Versuche in großem Maßstab hierüber angestellt werden.

Analytisch hat sich keine Verschiedenheit der einzelnen Präparate nachweisen lassen, denn Verbrennungen von Proben des *p*-Methyl-propyl-benzols, die auf verschiedenen Wegen dargestellt worden waren, lieferten sämtlich auf den reinen Kohlenwasserstoff stimmende Werte<sup>1)</sup>.

Einstweilen wollen wir darlegen, wie weit die Beziehungen zwischen dem molekularen Brechungskoeffizienten und der Struktur aromatischer Kohlenwasserstoffe den darüber von Eisenlohr aufgestellten Sätzen entsprechen, wenn man das gesamte, in der Auwersschen Abhandlung niedergelegte Material und unsere neuen Beobachtungen benutzt. Die folgende Tabelle 2 ermöglicht zunächst einen vergleichenden Überblick.

Die Werte von  $n_D^{20}$  sind zum größten Teil mit den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturfaktoren errechnet worden. Wo für eine Verbindung dieser Faktor nicht besonders ermittelt wurde, ist entweder der Faktor einer ortsisomeren Substanz oder der alte Durchschnittswert 0.00045 benutzt worden, was praktisch auf dasselbe hinauskommt, da es sich dabei nur um einen Unterschied von 1—2 Einheiten der fünften Dezimale des Faktors handeln kann.

<sup>1)</sup> Um ganz sicher zu sein, daß die nach Clemmensen bereiteten Substanzen vollkommen frei von sauerstoff-haltigen Verunreinigungen waren, haben wir auch ein auf diese Weise gewonnenes Präparat von *p*-Diäthylbenzol mehrfach verbrennen lassen. Die folgenden Analysen, für deren Ausführung wir den HHrn. Dr. A. Kolbe und stud. H. Bundesmann bestens danken, beweisen die Reinheit des Produktes.

0.1254 g Sbst.: 0.4130 g CO<sub>2</sub>, 0.1184 g H<sub>2</sub>O. — 0.1350 g Sbst.: 0.4439 g CO<sub>2</sub>, 0.1277 g H<sub>2</sub>O. — 0.1500 g Sbst.: 0.4918 g CO<sub>2</sub>, 0.1386 g H<sub>2</sub>O. — 0.0947 g Sbst.: 0.3112 g CO<sub>2</sub>, 0.0878 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 89.5, H 10.5.

Gef. » 89.8, 89.7, 89.5, 89.7, » 10.6, 10.6, 10.3, 10.4.

Tabelle 2<sup>1)</sup>.

| Name             | t      | $n_D^t$ | $n_D^{20}$ | Gef.<br>$M \times n_D^{20}$ | Ber.<br>$M \times n_D^{20}$ | E     | Bo<br>sch | Darstellungsweise                     |
|------------------|--------|---------|------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|-----------|---------------------------------------|
| Benzol           | 20,0°  | 1,50111 | 1,50111    | 117,20                      | 117,23                      | -0,03 | Kn.       | Käufliches Präparat                   |
|                  | 8,5°   | 1,50871 | 1,50170    | 117,25                      | »                           | +0,02 | P.        | Aus Benzoesäure                       |
|                  | 16,0°  | 1,5038  | 1,50136    | 117,22                      | »                           | -0,01 | L.        | —                                     |
|                  | 20,0°  | 1,50144 | 1,50144    | 117,23                      | »                           | ±0,00 | W.        | —                                     |
|                  | 20,0°  | 1,50137 | 1,50137    | 117,23                      | »                           | ±0,00 | B.        | Gereinigtes käufliches Produkt        |
|                  | 12,3°  | 1,50565 | 1,50095    | 117,19                      | »                           | -0,04 | A.        | Aus Benzoesäure                       |
|                  | 20,1°  | 1,50143 | 1,50149    | 117,23                      | »                           | ±0,00 | K.        | Kontrollversuch                       |
|                  | 20,0°  | 1,50092 | 1,50092    | 117,19                      | »                           | -0,04 | »         | Käufliches thiophenfreies Produkt     |
| Toluol           | 14,7°  | 1,4992  | 1,49623    | 137,80                      | 137,79                      | +0,01 | L.        | —                                     |
|                  | 8,5°   | 1,50349 | 1,49705    | 137,88                      | »                           | +0,09 | P.        | Aus p-toluol-sulfonsaurem Kalium      |
|                  | 16,35° | 1,49782 | 1,49578    | 137,76                      | »                           | -0,03 | A.        | Reines käufli. thiophenfreies Produkt |
|                  | 19,9°  | 1,49653 | 1,49647    | 137,83                      | »                           | +0,04 | K.        | Kontrollversuch                       |
| Äthyl-benzol     | 14,5°  | 1,4994  | 1,49659    | 158,82                      | 158,35                      | +0,47 | L.        | —                                     |
|                  | 8,4°   | 1,50206 | 1,49614    | 158,77                      | »                           | +0,42 | P.        | Aus Äthyl-benzol-sulfonsäure          |
|                  | 14,5°  | 1,49828 | 1,49547    | 158,70                      | »                           | +0,35 | A.        | Nach Fittig                           |
|                  | 20,0°  | 1,49606 | 1,49606    | 158,76                      | »                           | +0,41 | K.        | Kontrollversuch                       |
|                  | 15,7°  | 1,4942  | 1,49222    | 179,28                      | 178,91                      | +0,37 | L.        | —                                     |
| Propyl-benzol    | 8,3°   | 1,49793 | 1,49255    | 179,32                      | »                           | +0,41 | P.        | Aus Propyl-benzol-sulfonsäure         |
|                  | 12,25° | 1,49549 | 1,49192    | 179,24                      | »                           | +0,33 | A.        | Nach Fittig                           |
|                  | 20,0°  | 1,49241 | 1,49241    | 179,30                      | »                           | +0,39 | K.        | Kontrollversuch                       |
|                  | 15,1°  | 1,4947  | 1,49235    | 179,29                      | 178,91                      | +0,38 | L.        | —                                     |
| Isopropyl-benzol | 7,9°   | 1,49778 | 1,49197    | 179,25                      | »                           | +0,34 | P.        | Aus cuminsaurem Barium                |
|                  | 16,8°  | 1,49441 | 1,49287    | 179,35                      | »                           | +0,44 | A.        | Aus Cuminsäure und Kalk               |
|                  | 20,0°  | 1,49199 | 1,49199    | 179,25                      | »                           | +0,34 | K.        | Kontrollversuch                       |

<sup>1)</sup> Es bedeutet: Kn.: Knops, A. 248, 206 [1888]. — P.: Perkin sen., Soc. 77, 273 ff. [1900]. — L.: Landolt und Jahn, Ph. Ch. 10, 303 [1892]. — W.: Weegmann, Ph. Ch. 2, 236 [1888]. — B.: Brühl, A. 200, 185 [1880]; J. pr. [2] 50, 131, 141 [1894]; B. 25, 172 [1892]. — A.: Anwers, A. 419, 104 ff. [1919]; Anwers und K. Müller, B. 44, 1606 [1911]. — K.: Kolligs, unveröffentlichte Beobachtungen. — S.: Sabatier und Murat, C. 1913, I, 920. — Kl.: Klages und Keil, B. 36, 1633 [1903]. — Kontrollversuch: Das in der Tabelle vorhergehende Präparat wurde nach erneuter Reinigung nochmals untersucht. — Im übrigen bezieht sich jede Reihe von Angaben auf ein besonderes Präparat.

| Name                           | t      | $n_D^t$ | Gef.<br>$M \times n_D^{20}$ | Ber.<br>$M \times n_D^{20}$ | E     | $\frac{d \cdot \rho}{d \cdot T}$ | Darstellungsweise   |
|--------------------------------|--------|---------|-----------------------------|-----------------------------|-------|----------------------------------|---|
| <i>o</i> -Xylol                | 14.1°  | 1.5082  | 159.76                      | 158.35                      | +1.41 | L.                               | ---   |
|                                | 24.5°  | 1.50294 | 159.72                      | »                           | +1.37 | B.                               | Gereinigtes käufliches Präparat   |
|                                | 21.6°  | 1.50463 | 159.75                      | »                           | +1.40 | »                                | »   |
|                                | 8.5°   | 1.51136 | 159.81                      | »                           | +1.46 | P.                               | Aus <i>o</i> -Xylol-sulfonsäure   |
|                                | 16.1°  | 1.50664 | 159.69                      | »                           | +1.34 | A.                               | Nach Fittig   |
|                                | 15.5°  | 1.50777 | 159.78                      | »                           | +1.43 | »                                | Aus <i>vic.-b</i> -Xylidin  |
| <i>m</i> -Xylol                | 15.7°  | 1.4996  | 158.93                      | 158.35                      | +0.58 | L.                               | ---   |
|                                | 8.4°   | 1.50324 | 158.95                      | »                           | +0.60 | P.                               | Aus <i>m</i> -Xylol-sulfonsäure-(4)   |
|                                | 17.1°  | 1.49830 | 158.86                      | »                           | +0.51 | A.                               | Aus <i>m</i> -Xylsäure und Kalk   |
|                                | 14.85° | 1.49962 | 158.89                      | »                           | +0.54 | »                                | Aus <i>aa-m</i> -Xylidin  |
|                                | 20.0°  | 1.49782 | 158.95                      | »                           | +0.60 | K.                               | Kontrollversuch   |
|                                | 14.7°  | 1.4985  | 158.76                      | 158.35                      | +0.41 | L.                               | ---   |
| <i>p</i> -Xylol                | 25.4°  | 1.49889 | 158.80                      | »                           | +0.45 | B.                               | Gereinigtes käufliches Präparat   |
|                                | 14.4°  | 1.49911 | 158.81                      | »                           | +0.46 | P.                               | Durch Umkrystallisieren gereinigt   |
|                                | 17.5°  | 1.49682 | 158.72                      | »                           | +0.37 | A.                               | Sammlungspräparat   |
|                                | 16.2°  | 1.49760 | 158.81                      | »                           | +0.38 | »                                | Gereinigtes Kahlbaum-Präparat   |
|                                | 16.2°  | 1.49734 | 158.71                      | »                           | +0.36 | »                                | Nach Fittig   |
|                                | 19.9°  | 1.49683 | 158.84                      | »                           | +0.49 | K.                               | Sammlungspräparat   |
| <i>o</i> -Methyl-äthyl-benzol  | 16.05° | 1.50569 | 180.68                      | 178.91                      | +1.77 | A.                               | Nach Fittig   |
|                                | 15.7°  | 1.50611 | 180.71                      | »                           | +1.80 | »                                | Höhere Fraktion desselben Präparats   |
|                                | 20.0°  | 1.50381 | 180.67                      | »                           | +1.76 | K.                               | Kontrollversuch   |
| <i>m</i> -Methyl-äthyl-benzol  | 17.9°  | 1.49849 | 179.91                      | 178.91                      | +1.00 | A.                               | Nach Clemmensen   |
|                                | 19.9°  | 1.49967 | 180.16                      | »                           | +1.25 | K.                               | Desgl.  |
|                                | 19.8°  | 1.49650 | 179.78                      | »                           | +0.87 | »                                | Aus Bromid durch Reduktion  |
| <i>p</i> -Methyl-äthyl-benzol  | 22.8°  | 1.49303 | 179.52                      | 178.91                      | +0.61 | A.                               | Nach Fittig   |
|                                | 13.4°  | 1.50004 | 179.86                      | »                           | +0.95 | »                                | Nach Clemmensen   |
|                                | 15.2°  | 1.49750 | 179.65                      | »                           | +0.74 | »                                | Aus CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> Cl |
|                                | 21.5°  | 1.49424 | 179.60                      | »                           | +0.69 | K.                               | Nach Clemmensen, Keton a. Carbinol  |
|                                | 15.9°  | 1.49773 | 179.73                      | »                           | +0.81 | »                                | Desgl., Keton nach Friedel-Crafts   |
|                                | 24.4°  | 1.49287 | 179.58                      | »                           | +0.67 | »                                | Aus Bromid durch Reduktion  |
| <i>o</i> -Methyl-propyl-benzol | 15.75° | 1.50139 | 201.16                      | 199.47                      | +1.69 | A.                               | Nach Fittig   |
|                                | 20.0°  | 1.49931 | 201.15                      | »                           | +1.68 | K.                               | Kontrollversuch   |

| Name                           | t      | $n_D^t$ | $n_D^{20}$ | Gef. $M \times n_D^{20}$ | Ber. $M \times n_D^{20}$ | E     | Beob-<br>achtet | Darstellungsweise   |
|--------------------------------|--------|---------|------------|--------------------------|--------------------------|-------|-----------------|---|
| <i>m</i> -Methyl-propyl-benzol | 17.0°  | 1.49640 | 1.49502    | 200.57                   | 199.47                   | +1.10 | A.              | Nach Clemmensen   |
|                                | 20.0°  | 1.49510 | 1.49510    | 200.58                   | »                        | +1.11 | K.              | Kontrollversuch   |
|                                | 20.0°  | 1.49321 | 1.49321    | 200.33                   | »                        | +0.86 | »               | Nach Fittig   |
|                                | 17.6°  | 1.49340 | 1.49230    | 200.21                   | »                        | +0.74 | »               | Aus Bromid durch Reduktion  |
| <i>p</i> -Methyl-propyl-benzol | 15.4°  | 1.49749 | 1.49547    | 200.63                   | 199.47                   | +1.16 | A.              | Nach Clemmensen   |
|                                | 20.0°  | 1.49542 | 1.49542    | 200.62                   | »                        | +1.15 | K.              | Desgl., Keton nach Friedel-Crafts   |
|                                | 20.0°  | 1.49485 | 1.49485    | 200.55                   | »                        | +1.08 | »               | »   |
|                                | 18.8°  | 1.49641 | 1.49588    | 200.68                   | »                        | +1.21 | »               | » , Keton aus Carbinol  |
|                                | 18.8°  | 1.49655 | 1.49602    | 200.70                   | »                        | +1.23 | »               | Aus Bromid durch Reduktion  |
|                                | 21.5°  | 1.49180 | 1.49246    | 200.23                   | »                        | +0.76 | »               | Nach Fittig   |
|                                | 23.7°  | 1.49065 | 1.49228    | 200.20                   | »                        | +0.73 | »               | Desgl.  |
| <i>o</i> -Cymol                | 16.13° | 1.50206 | 1.50037    | 201.29                   | 199.47                   | +1.82 | A.              | Aus dem entsprechenden Styrol   |
|                                | 22.0°  | 1.501   | 1.50188    | 201.49                   | »                        | +2.02 | S.              | Desgl.  |
| <i>m</i> -Cymol                | 17.05° | 1.49385 | 1.49255    | 200.24                   | 199.47                   | +0.77 | A.              | Aus dem entsprechenden Styrol   |
| <i>p</i> -Cymol                | 11.0°  | 1.49419 | 1.49023    | 199.93                   | 199.47                   | +0.46 | A.              | Gereinigtes käufliches Präparat   |
|                                | 14.0°  | 1.49159 | 1.48895    | 199.75                   | »                        | +0.28 | »               | Aus Campher   |
|                                | 13.4°  | 1.49325 | 1.49035    | 199.35                   | »                        | +0.48 | »               | Aus $\alpha$ -Terpineol   |
|                                | 16.4°  | 1.48996 | 1.48838    | 199.68                   | »                        | +0.21 | »               | Aus $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHCl}_2$ |
|                                | 15.0°  | 1.49474 | 1.49254    | 200.24                   | »                        | +0.77 | »               | Nach Friedel-Crafts   |
|                                | 13.7°  | 1.4926  | 1.48983    | 199.88                   | »                        | +0.41 | L.              | —   |
|                                | 24.6°  | 1.48773 | 1.48975    | 199.87                   | »                        | +0.40 | B.              | Aus Campher   |
|                                | 7.9°   | 1.49664 | 1.49132    | 200.07                   | »                        | +0.60 | P.              | Aus <i>p</i> -Cymol-sulfonsäure   |
|                                | 20.2°  | 1.48885 | 1.48694    | 199.75                   | »                        | +0.28 | K.              | Aus Campher   |
|                                | 24.1°  | 1.48942 | 1.49122    | 200.06                   | »                        | +0.59 | »               | Aus <i>p</i> -Cymol-sulfonsäure   |
|                                | 14.0°  | 1.4978  | 1.49270    | 200.26                   | 199.47                   | +0.79 | Kl.             | Aus Äthyl-vinyl-benzol  |
| • <i>p</i> -Diäthyl-benzol     | 16.2°  | 1.49897 | 1.49726    | 200.87                   | »                        | +1.40 | A.              | Nach Clemmensen   |
|                                | 20.0°  | 1.49671 | 1.49671    | 200.80                   | »                        | +1.33 | K.              | Kontrollversuch   |

| Name              | t   | $n_D^t$                                 | $n_D^{20}$                               | Gef. $n_D^{20}$<br>$M \propto n_D^{20}$ | Ber. $n_D^{20}$<br>$M \propto n_D^{20}$ | E                                | Beob-<br>achter     | Darstellungsweise  |
|-------------------|---|---|--|---|---|----------------------------------|---------------------|--|
| Hemellitol        | 19.55 <sup>o</sup>  | 1.51335                                 | 1.51315                                  | 181.81                                  | 178.91                                  | +2.90                            | A.                  | Nach Fittig  |
| Pseudocumol       | 14.7 <sup>o</sup><br>15.3 <sup>o</sup><br>13.9 <sup>o</sup><br>19.9 <sup>o</sup>  | 1.5072<br>1.50672<br>1.50780<br>1.50527 | 1.50487<br>1.50465<br>1.50312<br>1.50523 | 180.80<br>180.77<br>180.83<br>180.84    | 178.91<br>»<br>»<br>»                   | +1.89<br>+1.86<br>+1.92<br>+1.93 | L.<br>A.<br>»<br>K. | —<br>Aus Pseudocumidin<br>Reines Witte-Präparat<br>Aus Pseudocumidin |
| Mesitylen         | 14.6 <sup>o</sup><br>17.05 <sup>o</sup><br>14.2 <sup>o</sup><br>20.0 <sup>o</sup> | 1.4966<br>1.49804<br>1.50228<br>1.49981 | 1.49412<br>1.49668<br>1.49961<br>1.49981 | 179.50<br>179.81<br>180.17<br>180.19    | 178.91<br>»<br>»<br>»                   | +0.59<br>+0.90<br>+1.26<br>+1.28 | L.<br>A.<br>»<br>K. | —<br>Aus Aceton<br>Reines Witte-Präparat<br>Aus Aceton               |
| Prehnitol         | 16.0 <sup>o</sup><br>20.0 <sup>o</sup>  | 1.52031<br>1.51865                      | 1.51859<br>1.51865                       | 203.73<br>203.74                        | 199.47<br>»                             | +4.26<br>+4.27                   | A.<br>K.            | Aus Prehnitol-sulfonsäure<br>Kontrollversuch                         |
| Äthyl-pseudocumol | 15.75 <sup>o</sup>  | 1.51047                                 | 1.50856                                  | 223.55                                  | 220.03                                  | +3.52                            | A.                  | Nach Clemmensen  |
| Äthyl-mesitylen   | 16.35 <sup>o</sup><br>20.0 <sup>o</sup>   | 1.51274<br>1.51167                      | 1.51110<br>1.51167                       | 223.93<br>224.01                        | 220.03<br>»                             | +3.90<br>+3.98                   | A.<br>K.            | Nach Clemmensen<br>Kontrollversuch                                   |

Über die Berechnung der »theoretischen« Werte von  $M \times n_D^{20}$  ist Folgendes zu bemerken: Eisenlohr setzt auf Grund einer Brühl'schen Bestimmung den molekularen Brechungskoeffizienten des Benzols gleich 117.15 und leitet daraus für den Benzolkern mit seinen 3 Doppelbindungen das Äquivalent  $-21.20$  ab. Wir fanden als Mittelwert aller Beobachtungen für den molekularen Brechungskoeffizienten des Benzols, wenn man mit den genauen Atomzahlen rechnet, 117.22, woraus sich für die andere Größe die Zahl  $-21.10$  ergibt. Mit dieser Zahl haben wir gerechnet<sup>1)</sup>.

Unsere neuen Beobachtungen sind durch *cursiven* Druck gekennzeichnet.

Bei den meisten der in der vorstehenden Tabelle verzeichneten Verbindungen weichen die einzelnen Werte für  $n_D^{20}$  um weniger als 1 Promille voneinander ab und dementsprechend auch die E-Werte. Die Genauigkeit der in Tabelle 3 gegebenen Mittelwerte für die molekularen Brechungsindices und für E ist daher in den meisten Fällen für alle Rechnungen ausreichend. Nur bei den oben besprochenen Substanzen: den 4 Alkyl-toluolen und dem Cymol, sowie dem *p*-Diäthyl-benzol und dem Mesitylen, schwanken die Werte stärker. Für diese Körper — mit Ausnahme des Mesitylens — haben wir in Tabelle 3 einmal die Mittelwerte, die sich aus sämtlichen Beobachtungen ergeben, eingesetzt, zweitens aber — in *cursivem Druck* — die Zahlen, die man erhält, wenn man bei den zu Zweifeln Anlaß gebenden Verbindungen die Werte der nach der Clemmensen'schen Methode dargestellten Präparate unberücksichtigt läßt. Beim Mesitylen sind die Werte, die sich aus den Beobachtungen von Landolt und Jahn ergeben, bei allen Berechnungen weggelassen worden, da das von diesen Forschern untersuchte käufliche Präparat dieses schwer völlig rein zu erhaltenden Kohlenwasserstoffs offenbar nicht einheitlich gewesen ist. Die Zahlen für Methylen in der Tabelle sind einmal aus den drei übrigen Beobachtungsreihen, das andere Mal — *cursiv gedruckt* — aus den beiden letzten berechnet.

Um an der Hand des nachstehenden Zahlenmaterials die Gültigkeit der Eisenlohr'schen Regeln prüfen zu können, haben wir nach dem Vorbild der Eisenlohr'schen Arbeit die folgenden Tabellen zusam-

<sup>1)</sup> In die soeben erschienenen Atomgewichtstabellen der Deutschen Chemischen Gesellschaft ist an Stelle des Wertes  $C = 12.005$  früherer Tabellen wieder der ältere Wert 12.00 eingesetzt worden. Wir haben von einer Umrechnung unserer mit der ersten Zahl berechneten Werte abgesehen, da sich bei der Berechnung der E-Werte, auf die es praktisch allein ankommt, der Unterschied nahezu völlig ausgleicht.

mengestellt. Der Raumersparnis halber beschränken wir uns dabei auf die Betrachtung der Mono- und Biderivate und lassen aus dem gleichen Grund auch das vereinzelt dastehende *p*-Diäthylbenzol weg.

Tabelle 3.

| Name                          | $n_D^{20}$ | $M \times n_D^{20}$ | E     | Name                    | $n_D^{20}$ | $M \times n_D^{20}$ | E     |
|-------------------------------|------------|---------------------|-------|-------------------------|------------|---------------------|-------|
| Benzol                        | 1.50129    | 117.22              | -0.01 | <i>o</i> Cymol          | 1.50111    | 201.39              | +1.92 |
| Toluol                        | 1.49638    | 137.82              | +0.03 | <i>m</i> -Cymol         | 1.49255    | 200.24              | +0.77 |
| Äthylbenzol                   | 1.49607    | 158.76              | +0.41 | <i>p</i> -Cymol         | 1.49015    | 199.92              | +0.45 |
| Propylbenzol                  | 1.49228    | 179.29              | +0.38 | <i>p</i> -Diäthylbenzol | 1.49556    | 200.64              | +1.17 |
| Isopropylbenzol               | 1.49230    | 179.29              | +0.38 |                         | 1.49270    | 200.26              | +0.79 |
| <i>o</i> -Xylol               | 1.50538    | 159.75              | +1.40 | Hemellitol              | 1.51315    | 181.81              | +2.90 |
| <i>m</i> -Xylol               | 1.49747    | 158.92              | +0.57 | Pseudocumol             | 1.50497    | 180.81              | +1.90 |
| <i>p</i> -Xylol               | 1.49610    | 158.77              | +0.42 | Mesitylen               | 1.49870    | 180.06              | +1.15 |
| <i>o</i> -Methyl-äthylbenzol  | 1.50394    | 180.69              | +1.78 |                         | 1.50105    | 180.18              | +1.27 |
| <i>m</i> -Methyl-äthylbenzol  | 1.49786    | 179.95              | +1.04 | Prehnitol               | 1.51862    | 223.73              | +4.26 |
| <i>p</i> -Methyl-äthylbenzol  | 1.49650    | 179.78              | +0.87 | Äthyl-pseudocumol       | 1.50856    | 223.55              | +3.52 |
|                               | 1.49542    | 179.65              | +0.74 | Äthyl mesitylen         | 1.51139    | 223.97              | +3.94 |
|                               | 1.49335    | 179.58              | +0.67 |                         |            |                     |       |
| <i>o</i> -Methyl-propylbenzol | 1.49937    | 201.16              | +1.69 |                         |            |                     |       |
| <i>m</i> -Methyl-propylbenzol | 1.49391    | 200.42              | +0.95 |                         |            |                     |       |
|                               | 1.49276    | 200.27              | +0.80 |                         |            |                     |       |
| <i>p</i> -Methyl-propylbenzol | 1.49462    | 200.52              | +1.05 |                         |            |                     |       |
|                               | 1.49299    | 200.39              | +0.92 |                         |            |                     |       |

Die Feststellung Eisenlohrs, daß eine Methylgruppe als Seitenkette sich grundsätzlich von den höheren Resten unterscheidet, wird durch die Zusammenstellung in qualitativer Hinsicht nahezu bestätigt, denn das *p*-Cymol allein bildet eine Ausnahme, die nur dann verschwinden würde, wenn man aus den bis jetzt gefundenen E-Werten dieses Kohlenwasserstoffs einseitig den höchsten oder die höchsten auswählen wollte, doch würden sich dann andere Schwierigkeiten ergeben (vergl. unten). Daß die homologen Alkyle gegenüber Methyl die E-Werte um einen konstanten Betrag erhöhen, trifft nach dem vorliegenden Material für Äthyl und *n*-Propyl annähernd zu, denn die Differenzen gruppieren sich ziemlich gleichförmig um den Wert +0.4. Bei den Isopropylderivaten finden sich dagegen starke Schwankungen; ob diese der Beschaffenheit der Präparate zur Last fallen, oder ob sich entgegen der Vermutung Eisenlohrs hierin



ein Einfluß der Verzweigung der Seitenkette äußert, kann nur durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Tabelle 4.

|  |  |  |   |
|--|--|--|---|
| $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{CH}_3$<br>+ 0.03                   | $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_2\text{H}_5$<br>+ 0.41                            | $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_3\text{H}_7$<br>+ 0.38                            | $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_3\text{H}_7 (i)$<br>+ 0.38                   |
| + 0.38   | + 0.35   | + 0.35   |   |
| $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{CH}_3$<br>+ 1.40                   | $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_2\text{H}_5$<br>+ 1.78                            | $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_3\text{H}_7$<br>+ 1.69                            | $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_3\text{H}_7 (i)$<br>+ 1.92                   |
| + 0.38   | + 0.29   | + 0.52   |   |
| $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{CH}_3$<br>+ 0.57                   | $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_2\text{H}_5$<br>+ 1.04 (+ 0.87)                   | $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_3\text{H}_7$<br>+ 0.95 (+ 0.80)                   | $\langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_3\text{H}_7 (i)$<br>+ 0.77                   |
| + 0.47 (+ 0.30)  | + 0.38 (+ 0.23)  | + 0.20   |   |
| $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{---} \rangle \cdot \text{CH}_3$<br>+ 0.42 | $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_2\text{H}_5$<br>+ 0.74 (+ 0.67) | $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_3\text{H}_7$<br>+ 1.05 (+ 0.92) | $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{---} \rangle \cdot \text{C}_3\text{H}_7 (i)$<br>+ 0.45 |
| + 0.32 (+ 0.25)  | + 0.63 (+ 0.50)  | + 0.03   |   |

Weiter soll der Zutritt eines Methyls, je nachdem er in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung erfolgt, den E-Wert der Stammsubstanzen um bestimmte, in den einzelnen Reihen verschiedene Beträge erhöhen. Die *ortho*- und *meta*-Derivate der Tabelle 4 erfüllen diese Bedingung ziemlich befriedigend, bei den *para*-Derivaten läßt sich aber die Regel wieder nur mittels einer Auslese aus dem Beobachtungsmaterial, deren Berechtigung fraglich erscheint, aufrecht erhalten.

Tabelle 5.

|  |   |
|--|---|
| <i>o</i> -Xylol + 1.40                         | <i>o</i> -Methyl-äthyl-benzol + 1.78          |
| <i>p</i> - " + 0.42                            | <i>p</i> - " + 0.74 (+ 0.67)                  |
| 0.98   | 1.04 (1.11)                                   |
| = 2 × 0.49                                     | = 2 × 0.52 (= 2 × 0.56)                       |
| <i>o</i> -Methyl-propyl-benzol + 1.69          | <i>o</i> -Cymol + 1.92                        |
| <i>p</i> - " + 1.05 (+ 0.92)                   | <i>p</i> - " + 0.45 (+ 0.77)                  |
| 0.64 (0.77)                                    | 1.47 (+ 1.15)                                 |
| = 2 × 0.32 (= 2 × 0.39)                        | = 2 × 0.74 (= 2 × 0.58)                       |
| <i>p</i> -Xylol + 0.42                         | <i>p</i> -Methyl-äthyl-benzol + 0.74 (+ 0.67) |
| <i>m</i> - " + 0.57                            | <i>m</i> - " + 1.04 (+ 0.87)                  |
| <i>p</i> : <i>m</i> = 0.74 : 1                 | <i>p</i> : <i>m</i> = 0.71 : 1 (0.74 : 1)     |
| <i>p</i> -Methyl-propyl-benzol + 1.05 (+ 0.92) | <i>p</i> -Cymol + 0.45 (+ 0.77)               |
| <i>m</i> - " + 0.95 (+ 0.80)                   | <i>m</i> - " + 0.77                           |
| <i>p</i> : <i>m</i> = 1.10 : 1 (1.15 : 1)      | <i>p</i> : <i>m</i> = 0.58 : 1 (1 : 1)        |

Nach Eisenlohr sollen die E-Werte der *ortho*-Verbindungen um  $2 \times 0.5$  größer sein als die der *para*-Derivate, und das Verhältnis der E-Werte von *para*- und *meta*-Verbindungen soll wie 0.7:1 sein. Nach dem Zahlenmaterial der Tabelle 5 gibt es aber von diesen Regeln so viele kleinere und größere Abweichungen, daß man im Zweifel sein kann, ob in dieser Hinsicht überhaupt genügend scharfe zahlenmäßige Beziehungen bestehen. Man kann allerdings einzelne Ausnahmen beseitigen oder abschwächen, wenn man die kursiv gedruckten Zahlen benutzt, doch kann dadurch an anderer Stelle eine neue Ausnahme hervorgerufen werden, wie das Beispiel des *p*-Cymols lehrt. Ganz aus der Ordnung fällt vor allem das *p*-Methyl-propyl-benzol, denn selbst wenn man für diesen Körper den E-Wert  $+0.75$  annimmt, der sich bei alleiniger Berücksichtigung der Beobachtungen an »Fittig-Präparaten« ergibt, und ihn mit dem entsprechenden Wert  $+0.80$  für die *meta*-Verbindung vergleicht, ist das Verhältnis nicht 0.7:1, sondern 0.94:1. Im übrigen ist zu bedenken, daß die Präparate des Äthyl-pseudocumols und des Äthyl-mesitylens, die nach Clemmensen dargestellt wurden, Brechungsindices besaßen, die zu den Eisenlohrschen Regeln passen, daß demnach zu einem grundsätzlichen Ausschluß der nach diesem Verfahren dargestellten Präparate kein Anlaß vorliegt.

Wie weit läßt sich nun nach dem Gesagten der molekulare Brechungskoeffizient auf dem Gebiet der aromatischen Kohlenwasserstoffe zurzeit praktisch verwerten?

Daß sich *ortho*-Derivate an ihren wesentlich höheren molekularen Brechungskoeffizienten ohne weiteres erkennen lassen, ist klar. Doch bedeutet dies keinen Fortschritt gegen den bisherigen Zustand, denn die *ortho*-Verbindungen unterscheiden sich, wie früher<sup>1)</sup> gezeigt wurde, in Dichte, Brechungsindex und spezifischer Exaltation so scharf von ihren Ortsisomeren, daß jede dieser Konstanten zu ihrer eindeutigen Charakterisierung ausreicht. Sehr wertvoll wäre es, wenn sich mit Hilfe des molekularen Brechungsindex *meta*- und *para*-Verbindungen von einander unterscheiden ließen, da hierzu die früher benutzten Daten nicht ausreichen. Leider versagt aber in diesem Punkt anscheinend auch die neue Methode. Die Unterschiede in den E-Werten dieser beiden Reihen von Verbindungen sind nach den vorliegenden Beobachtungen so gering und so schwankend, daß man im einzelnen Fall aus ihnen nicht herauslesen kann, ob ein *meta*- oder ein *para*-Derivat vorliegt. Ob sich dies durch neue Beobachtungen ändern lassen wird, erscheint uns sehr fraglich. Man

<sup>1)</sup> A. 419, 99 [1919].

vergleiche z. B. die Brechungsindices von *m*- und *p*-Xylol! Die Mittelwerte von  $n_D^{20}$  weichen bei diesen Körpern nur um etwa 1 Promille von einander ab, d. h. sie liegen hart an oder schon in der Fehlergrenze, und Multiplikation mit dem Molekulargewicht ändert nichts daran. Ähnlich scheint es in andern Fällen zu sein, so daß jede Sicherheit der Entscheidung fehlt.

Ortsisomere Triderivate unter den Kohlenwasserstoffen lassen sich an ihren charakteristisch verschiedenen molekularen Brechungskoeffizienten leicht erkennen, doch ist wiederum darauf hinzuweisen, daß dies auch mit den früheren Hilfsmitteln möglich war.

Die Verhältnisse bei Verbindungen mit vier Seitenketten lassen sich noch nicht übersehen.

Wie es mit der Vorausberechnung von Brechungsexponenten und mit der Verwertung des molekularen Brechungskoeffizienten zur Prüfung der Reinheit von Präparaten steht, wollen wir hier nicht im einzelnen darlegen, sondern uns mit einer allgemeinen Bemerkung begnügen. Eisenlohr hat durch interessante Berechnungen gezeigt, wie man tatsächlich aus den bekannten Brechungsexponenten eines Kohlenwasserstoffs diese Konstante eines anderen mit bemerkenswerter Genauigkeit ableiten kann. Die Kernfrage aber, ob dies allgemein möglich ist, harrt noch der endgültigen Beantwortung. Vorläufig muß man mit einem Nein antworten, da, wie gezeigt, eine Reihe von Beobachtungen den Regeln, auf die sich die Ableitungen stützen, widerspricht. In all diesen Fällen steht man vor der Frage: Bedeutet die Unstimmigkeit, daß das untersuchte Präparat unrein war, oder bedeutet sie, daß die vermutete Gesetzmäßigkeit nicht vorhanden ist? Eisenlohr nimmt im festen Glauben an die Allgemeingültigkeit seiner Regeln grundsätzlich stets das Erste an, aber er setzt damit das Thema probandum als bewiesen voraus, und darin können wir ihm nicht folgen, zumal bei den hydro-aromatischen Verbindungen die Unrichtigkeit mancher seiner Annahmen bereits zweifellos erwiesen ist.

Auf andere Punkte von grundsätzlicher Bedeutung in den Eisenlohrrschen Arbeiten, wie beispielsweise die Annahme negativer Äquivalente für Wasserstoff, die kontinuierliche Abnahme der Ringdekrementen im Vergleich zu den bekannten Festigkeitsverhältnissen der einzelnen Ringsysteme u. a., wollen wir fürs erste nicht eingehen.

Zum Schluß sei noch betont, daß wir trotz aller Kritik im einzelnen in der Einführung des molekularen Brechungskoeffizienten in die Wissenschaft ein Verdienst Hrn. Eisenlohrrs erblicken und hoffen, daß sich nach Klärung der noch vielfach schwankenden und

unsicheren Verhältnisse die neue Größe zu einem zuverlässigen Hilfsmittel exakter Forschung entwickeln wird. Allerdings sind wir der Überzeugung, daß der molekulare Brechungskoeffizient seiner Natur nach nicht an die Stelle der spektrochemischen Konstanten, insbesondere der spezifischen Exaltationen, sondern nur als Ergänzung neben sie treten kann. Überall, wo es sich darum handelt, die Zugehörigkeit einer Verbindung zu einer bestimmten Körperklasse zu ermitteln oder den allgemeinen Charakter einer Körpergruppe festzustellen, wie es beispielsweise der eine von uns in seinen Arbeiten über die spektrochemische Wirkung des Ringschlusses<sup>1)</sup> und über die Naphthalin-Derivate<sup>2)</sup> versucht hat, sind die spezifischen Exaltationen die gegebenen Konstanten, da sich in ihnen die Einflüsse der Homologie und Ortsisomerie nur in geringem Maße bemerkbar machen. Wo es aber darauf ankommt, innerhalb einer Körpergruppe gerade Strukturfragen der eben genannten Art zu lösen, da beginnt die Verwendungsmöglichkeit für den molekularen Brechungskoeffizienten, der, wie Eisenlohr gelehrt hat, gegen feine Strukturunterschiede aller Art äußerst empfindlich ist. So können sich beide Arten von Konstanten vortrefflich ergänzen, wobei zu hoffen ist, daß die Empfindlichkeit der neuen Konstante sich nicht als Überempfindlichkeit herausstellen möge. Hierüber Klarheit zu schaffen, wird die nächste Aufgabe sein, zu der umfassende und peinlich genaue Experimentalarbeit erforderlich ist. Wir wünschen daher Hrn. Eisenlohr für seine beabsichtigten Versuche besten Erfolg.

### Versuche.

Um den Raum dieser Zeitschrift nicht allzu sehr in Anspruch zu nehmen, machen wir im Folgenden nur über einige der von uns ausgeführten Versuche kurze Angaben und geben nur einen Teil des gesammelten Beobachtungsmaterials wieder. Ausführliche Mitteilungen wird die Dissertation des einen von uns bringen.

#### *m*-Methyl-äthyl-benzol.

Bei der früheren<sup>3)</sup> Darstellung dieses Körpers hatte man zunächst das *m*-Tolyl-methyl-carbinol aus *m*-Tolylaldehyd und Magnesiumjodmethyl aufgebaut.

Wir gewannen die gleiche Substanz auf folgende Weise: Zu einer Grignardschen Lösung aus 34.2 g *m*-Brom-toluol (1 Mol.) und 4.8 g Magnesium (1 Atg.) in 80 ccm Äther ließ man unter starker Kühlung 9.9 g

<sup>1)</sup> A. 415, 98 [1918]; 422, 133 [1921].    <sup>2)</sup> A. 422, 192 [1921].

<sup>3)</sup> A. 419, 110 [1919].

Acetaldehyd ( $1\frac{1}{4}$  Molg.) tropfen, kochte nach beendigter Umsetzung kurz auf und zersetzte das Reaktionsprodukt durch eiskalte Salmiaklösung. Das Carbinol ging unter einem Druck von 12 mm bei  $112^{\circ}$  — frühere Angabe:  $108.9-109.4^{\circ}$  — über<sup>1)</sup>. Ausbeute: 15 g.

Die Oxydation mit Beckmannschem Gemisch lieferte in annähernd quantitativer Ausbeute das gleichfalls bekannte *m*-Methylacetophenon<sup>2)</sup>, das nach Clemmensen mit Zink und Salzsäure (1:1) reduziert wurde. Nach 4-maliger Rektifikation über Natrium gingen 5 g Kohlenwasserstoff bei  $159.7-160.5^{\circ}$  — frühere Ang.:  $161.5-162.5^{\circ}$  — über.

$d_4^{19.9} = 0.8669$  <sup>3)</sup>. —  $d_4^{20} = 0.867$ . —  $n_D = 1.49575$ ,  $n_D = 1.49966$ ,  $n_B = 1.51102$ ,  $n_T = 1.52056$  bei  $19.9^{\circ}$ .

Die Konstanten sind etwas höher als bei dem früher untersuchten Präparat.

Eine andere Probe des *m*-Tolyl-methyl-carbinols (15 g) erhitzte man mit dem doppelten Volumen bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure 3 Stdn. im Rohr auf  $100^{\circ}$ , schüttelte das Reaktionsprodukt in Äther mit dünner Sodalösung und rektifizierte es im Vakuum.

Das 1-Methyl-3-[1'-brom-äthyl]-benzol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH}_3$ , ist ein farbloses Öl, das unter 12 mm Druck bei  $101^{\circ}$  siedet. Die Ausbeute betrug 11 g.

0.1247 g Stbst.: 6.3 ccm  $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$ .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$ . Ber. Br 40.2. Gef. Br 40.4.

Zur Reduktion gab man das Bromid in die 12-fache Menge alkoholfreien Äthers, in dem sich das gleiche Gewicht — auf Bromid berechnet — Natriumdraht befand, und ließ langsam Wasser zutropfen, bis alles Natrium verschwunden war. Nach 6-maliger Destillation über Natrium erhielt man 3 g Kohlenwasserstoff, der konstant bei  $159^{\circ}$  siedete.

$d_4^{19.8} = 0.8622$ . —  $d_4^{20} = 0.862$ . —  $n_D = 1.49279$ ,  $n_D = 1.49650$ ,  $n_B = 1.50767$ ,  $n_T = 1.51678$  bei  $19.8^{\circ}$ .

Die Konstanten dieses Produkts sind niedriger als die des früheren Präparats.

Neben dem Methyl-äthylbenzol war in reichlicher Menge ein Kohlenwasserstoff entstanden, der bei ungefähr  $195^{\circ}$  siedete und in der Vorlage sofort erstarrte. Der Körper, der seiner Entstehung

<sup>1)</sup> Die Siedepunkte wurden mit abgekürzten Thermometern bestimmt; der Quecksilberfaden befand sich regelmäßig im Dampf.

<sup>2)</sup> A. 408, 242 [1915].

<sup>3)</sup> Alle Dichteangaben sind, wie gewöhnlich, auf den luftleeren Raum bezogen.

nach vermutlich das 2.3-Di-*m*-tolyl-butan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , ist, wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Feine, glasglänzende Nadelchen vom Schmp.  $97^\circ$ ; sehr leicht löslich in Benzol und Petroläther, leicht in Äthylalkohol, mäßig in Methylalkohol.

0.0665 g Subst.: 0.2204 g  $\text{CO}_2$ , 0.0567 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ . Ber. C 90.7, H 9.3.

Gef. » 90.4, » 9.5.

Bei späteren Reduktionsversuchen mit entsprechenden Substanzen löste man das Bromid in feuchtem Äther und gab das Natrium allmählich in kleinen Anteilen hinzu. Bei dieser Arbeitsweise trat die Bildung der hochsiedenden Butanderivate sehr zurück, und die Reduktionsprodukte wurden z. T. in recht befriedigender Ausbeute gewonnen.

#### *p*-Methyl-äthyl-benzol.

a) *p*-Tolyl-methyl-carbinol —  $\text{Sdp}_{12}$ .  $108^\circ$  — aus der Magnesiumverbindung des *p*-Brom-toluols und Acetaldehyd wurde zum *p*-Methyl-acetophenon oxydiert. Es siedete etwas tiefer als ein früher<sup>1)</sup> untersuchtes, nach der Friedel-Craftsschen Methode dargestelltes Präparat, wich aber in seinen sonstigen Konstanten nur wenig von ihm ab.

$\text{Sdp}_{13} = 105\text{--}106^\circ$ . —  $d_4^{18.4} = 1.0045$ . —  $d_4^{20} = 1.003$ . —  $n_a = 1.52880$ ,  $n_D = 1.53391$ ,  $n_\beta = 1.54835$ ,  $n_\gamma = 1.56127$  bei  $18.4^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.5332$ .

Die Reduktion nach Clemmensen lieferte den Kohlenwasserstoff, der nach 4-maliger Destillation über Natrium konstant bei  $160.5^\circ$  — früher  $161\text{--}162^\circ$  — siedete. Im übrigen wurde nur  $n_D$  bestimmt; die Werte sind bereits in den Tabellen mitgeteilt worden.

b) Um im *p*-Tolyl-methyl-carbinol das Hydroxyl durch Brom zu ersetzen, ließ man es tropfenweise zu der berechneten Menge stark gekühlten Phosphortribromids zufließen. Das Gemisch blieb 2 Stdn. in der Kältemischung und darauf noch 2 Tage im Eisschrank stehen. Nach der Aufarbeitung erhielt man ein farbloses Öl, das völlig konstant unter 12 mm Druck bei  $105\text{--}106^\circ$  überging und das reine 1-Methyl-4-[1'-brom-äthyl]-benzol darstellte.

0.1186 g Subst.: 6.0 ccm  $\frac{7}{10}\text{-AgNO}_3$ .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$ . Ber. Br 40.2. Gef. Br 40.4.

10 g Bromid gaben bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther 5 g Kohlenwasserstoff vom  $\text{Sd}_1$ .  $160^\circ$ . Die Werte für  $n_D$  finden sich in den Tabellen.

<sup>1)</sup> B. 45, 2789 [1912].

c) *p*-Methyl-acetophenon, nach Friedel-Crafts dargestellt, stimmte in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Präparat überein. Der daraus nach Clemmensen erhaltene Kohlenwasserstoff siedete nach 5-maliger Rektifikation über Natrium bei 161°.

$d_4^{16.8} = 0.8650$ ; daraus  $d_4^{15.9} = 0.8657$ . —  $d_4^{20} = 0.862$ . —  $n_D = 1.49372$ ,  $n_D = 1.49775$ ,  $n_\beta = 1.50889$ ,  $n_\gamma = 1.51833$  bei 15.9°.

*m*-Methyl-propyl-benzol.

a) *m*-Tolyl-äthyl-carbinol aus *m*-Brom-toluol, Magnesium und Propionaldehyd siedete unter 12–13 mm Druck bei 114°; frühere Angabe: Sdp.<sub>11–12</sub> = 113–114°.

Daraus wurde mit Phosphortribromid das 1-Methyl-3-[1'-Brompropyl]-benzol als farbloses Öl vom Sdp.<sub>14</sub> = 114° gewonnen.

0.1159 g Sbst.: 5.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Br. Ber. Br 37.9. Gef. Br 37.2.

Die Reduktion des Bromids mit Natrium und feuchtem Äther verlief weniger glatt als im vorigen Fall, denn aus 12 g Bromid wurden nach 6-maliger Destillation über Natrium nur 3 g Kohlenwasserstoff erhalten.

Sdp.<sub>10</sub> = 180°; früher: 182–183°. —  $d_4^{17.6} = 0.8646$ . —  $d_4^{20} = 0.863$ . —  $n_D = 1.48968$ ,  $n_D = 1.49340$ ,  $n_\beta = 1.5038$  bei 17.6°.

b) Ein zweites Präparat des Kohlenwasserstoffs bereitete man aus *m*-Brom-toluol, Propylbromid und Natrium nach den Angaben von Claus und Stüsser<sup>1)</sup>, doch gelang es bei weitem nicht die von diesen Forschern angegebene Ausbeute (67 % d. Th.) zu erzielen, da das Reaktionsprodukt erst nach 8-maliger Rektifikation über Natrium einen genügend scharfen Siedepunkt besaß. Die Menge dieses Produkts betrug nur 4 g, obwohl man von 50 g *m*-Brom-toluol und 50 g Propylbromid ausgegangen war.

Sdp. = 177–178.5°. —  $d_4^{20.0} = 0.8601$ . —  $n_D = 1.48978$ ,  $n_D = 1.49321$ ,  $n_\beta = 1.50392$  bei 20.0°.

*p*-Methyl-propyl-benzol.

a) *p*-Tolyl-äthyl-carbinol wurde aus *p*-Brom-toluol, Magnesium und Propionaldehyd dargestellt. Das farblose Öl siedet bei 114° unter einem Druck von 12–13 mm. Da der Körper anscheinend noch nicht beschrieben worden ist, wurde er analysiert.

0.1432 g Sbst.: 0.4190 g CO<sub>2</sub>, 0.1219 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 80.0, H 9.4.

Gef. > 79.8, > 9.5.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 43, 567 [1891].

Das mit Phosphortribromid aus dem Carbinol gewonnene 1-Methyl-4-[1'-brom-propyl]-benzol, gleichfalls ein farbloses Öl, siedet unter 13 mm Druck bei 108°.

0.1165 g Sbst.: 5.5 ccm  $n'_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Br. Ber. Br 37.9. Gef. Br 37.7.

Bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther erhielt man aus 15 g Bromid nach 4-maliger Rektifikation über Natrium 7 g reinen Kohlenwasserstoff.

Sdp. = 182°. —  $d_4^{18.8} = 0.8620$ . —  $d_4^{20} = 0.861$ . —  $n_c = 1.49278$ ,  $n_D = 1.49655$ ,  $n_\beta = 1.50765$ ,  $n_\gamma = 1.51687$  bei 18.8°.

0.1634 g Sbst.: 0.5345 g CO<sub>2</sub>, 0.1571 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 89.5, H 10.5.

Gef. » 89.2, » 10.8.

b) *p*-Tolyl-äthyl-carbinol wurde zum *p*-Propionyl-toluol oxydiert — Sdp.<sub>14</sub> = 114°; frühere Angabe<sup>1)</sup>: Sdp.<sub>12</sub> = 112–114° — und dieses nach Clemmensen reduziert. Nach 4-maliger Destillation über Natrium siedete der Kohlenwasserstoff — 6 g aus 10 g Keton — scharf bei 183°.

$d_4^{18.8} = 0.8617$ . —  $d_4^{20} = 0.860$ . —  $n_c = 1.49269$ ,  $n_D = 1.49641$ ,  $n_\beta = 1.50752$  bei 18.8°.

0.1608 g Sbst.: 0.5288 g CO<sub>2</sub>, 0.1496 g H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 89.5, H 10.5.

Gef. » 89.7, » 10.4.

c) Ein nach dem Friedel-Craftsschen Verfahren gewonnenes Präparat von *p*-Propionyl-toluol wurde gleichfalls nach Clemmensen reduziert. Nach dreimaliger Rektifikation über Natrium siedete der Kohlenwasserstoff konstant bei 182.5°. Es wurden nur die in den Tabellen bereits mitgeteilten Werte für  $n_D$  bestimmt.

0.1835 g Sbst.: 0.6047 g CO<sub>2</sub>, 0.1673 g H<sub>2</sub>O<sup>3)</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 89.5, H 10.5.

Gef. » 89.9, » 10.2.

d) Nach einer Vorschrift von Widman<sup>4)</sup> ließ man 100 g *p*-Brom-toluol, 89.4 g Propylbromid und 40.3 g Natrium in trockenem Äther auf einander einwirken. Die sehr lebhafte Reaktion, die bereits nach 1 Stde. beendet war, lieferte ein Produkt, aus dem erst nach 7–8-maliger Rektifikation über Natrium ein reiner Körper gewonnen wurde. Der Versuch wurde zweimal durchgeführt; die Ausbeuten an reinem *p*-Methyl-propyl-benzol betrugen 10 g und 8 g.

<sup>1)</sup> A. 408, 244 [1915].

<sup>2)</sup> Analyse von Hrn. stud. K. Funk.

<sup>3)</sup> Analyse von Hrn. stud. F. Thorn.

<sup>4)</sup> B. 24, 443 [1891].



Von dem ersten Präparat wurde außer dem Siedepunkt, der bei 181.0—181.4° lag, nur  $n_D$  bestimmt; das zweite wurde genauer untersucht.

Sdp. = 181—181.5°. —  $d_4^{23.7} = 0.8554$ . —  $d_4^{20} = 0.858$ . —  $n_a = 1.48706$ ,  $n_D = 1.49065$ ,  $n_\beta = 1.50119$  bei 23.7°.

0.1588 g Subst.: 0.5199 g CO<sub>2</sub>, 0.1512 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 89.5, H 10.5.

Gef. » 89.3, » 10.7.

#### 1.4-Methyl-cyclohexanol.

Ein nach der Sabatierschen Methode dargestelltes Präparat wurde in siedend alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt und dann rektifiziert.

Sdp. = 172—173°. —  $d_4^{16.3} = 0.9192$ . —  $d_4^{20} = 0.916$ . —  $n_a = 1.45742$ ,  $n_D = 1.45959$ ,  $n_\beta = 1.46558$ ,  $n_\gamma = 1.47025$  bei 16.3°. —  $n_D^{20} = 1.4579$ .

#### 1.4-Methyl-cyclohexanon.

Das vorige Carbinol-Präparat oxydierte man mit Beckmannscher Mischung, verwandelte das Keton in sein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Übereinstimmung mit Wallachs<sup>1)</sup> Angabe konstant bei 195° schmolz, und setzte daraus das Keton durch Oxalsäure wieder in Freiheit.

Sdp. = 169.2°. —  $d_4^{19.9} = 0.91685$ . —  $d_4^{20} = 0.917$ . —  $n_a = 1.44285$ ,  $n_D = 1.44509$ ,  $n_\beta = 1.45110$ ,  $n_\gamma = 1.45595$  bei 19.9°. —  $n_D^{20} = 1.4450$ .

Marburg, Chemisches Institut.

### 6. P. Friedländer, S. Karamessinis und O. Schenk: Über einige Chlor-naphthalin-Derivate.

[Aus d. Laborat. f. organ. Chem. d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 7. November 1921.)

Über die Chlorierung von Naphthalin-sulfonsäuren liegen bereits einige Angaben von Chr. Rudolph<sup>2)</sup> vor, nach denen bei der Einwirkung von Chlor oder Chlor entwickelnden Mischungen auf wäßrige Lösungen von Naphthalin- $\alpha$ - und - $\beta$ -sulfonsäuren  $\alpha$ -Wasserstoffatome des Naphthalins unter Bildung von  $\alpha$ -Chlor-naphthalin-sulfonsäuren substituiert werden. Wir fanden, daß die Chlorierung von Nitro-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäuren abweichend verläuft. Läßt man zu einer

<sup>1)</sup> A. 346, 253 [1906].

<sup>2)</sup> D. R. P. 101349, 103983; Frdl., 5, 162, 163