

Bemerkung zu den Tabellen S. 518—521. In den vorstehenden Tabellen finden sich die vor einigen Jahren ausgeführten Untersuchungen des Lichtbrechungsvermögens gewisser Substanzen. Das linke Terpenhydrat, linke Terpen aus russischem Terpentinöl und das Isoterpen aus Citronenöl habe ich von Prof. F. Flawitzky erhalten, welchem auch die Bestimmungen der Dichte dieser Substanzen zu verdanken sind. Die Haloïdderivate des Aethans habe ich von dem verstorbenen Prof. G. Glynsky erhalten, der ebenfalls die Bestimmungen der Dichte ausgeführt hat. Alle untersuchten Verbindungen sind analysirt worden. Die spectrometrischen Untersuchungen wurden im physikalischen Institut des Prof. R. Colley an der Universität Kasan ausgeführt, da in jener Zeit das chemische Laboratorium noch kein Spectrometer besass.

Ueber die magnetische Circular-Polarisation der Verbindungen im Verhältniss zu deren chemischen Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung und specifischen Gewichte der untersuchten Körper;

von

W. H. Perkin.

(Fortsetzung und Schluss.)¹⁾

Aldehyde.

Acetaldehyd. — Aethyl-Aldehyd.

Dieser Körper (von Hopkin und Williams bezogen) wurde einige Minuten mit Chlorcalcium geschüttelt, davon abfiltrirt und mit Hülfe eines 1 Meter langen Fractionsrohres fractionirt. Das zur Untersuchung verwendete Präparat siedete bei 21—22°. Bestimmungen der Dichte, welche gleich nach der Destillation gemacht wurden, ergaben:

$$d_{10^0}^{10^0} = 0,79509, \quad d_{13^0}^{13^0} = 0,79138, \quad d_{16^0}^{16^0} = 0,78761.$$

Mit frisch destillirtem Aldehyd wurden die folgenden Zahlen für die magnetische Rotation erhalten:

1) Vergl. dies Journ. [2] 31, 481 ff.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,0°	0,7680	2,380
15,0	0,7679	2,380
15,0	0,7643	2,369
17,5	0,7712	2,400
17,5	0,7679	2,390
18,0	0,7677	2,392
Mittel 16,3	0,7678	2,385

Propionaldehyd.

Diese Substanz wurde kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt, siedete bei 47°—49° corr. und ergab folgendes specifisches Gewicht:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,80648, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,79664.$$

Rossi's¹⁾ Zahlen ergeben: $d_{15^0}^{15^0} = 0,806$, die von Pierre und Puchot $d_{25^0}^{25^0} = 0,7972$ und die von Brühl $d_{15^0}^{15^0} = 0,8129$.

Der frisch destillirte Aldehyd lieferte folgende Zahlen für die magnetische Rotation:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
14,4°	0,8424	3,363
14,4	0,8279	3,305
14,4	0,8375	3,338
14,1	0,8329	3,324
14,1	0,8421	3,361
12,25	0,8357	3,327
12,75	0,8317	3,315
12,75	0,8302	3,309
13,3	0,8394	3,346
Mittel 13,6	0,8355	3,332

Isobutyraldehyd.

Dieser Körper, durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten, wurde schnell mittelst Chlorcalcium getrocknet und fractionirt; er siedete bei 63°—64° corr. und die Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 79.

$$d \frac{15^0}{15^0} = 0,79722, \quad d \frac{25^0}{25^0} = 0,78787.$$

Aus Brühl's Zahlen folgt $d \frac{15^0}{15^0} = 0,7999$.

Magnetische Rotation des Isobutyraldehyds:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,0 ⁰	0,8526	4,314
24,0	0,8509	4,315
24,0	0,8507	4,314
14,5	0,8626	4,326
15,5	0,8607	4,321
16,0	0,8628	4,334
Mittel 19,3	0,8567	4,321

Isovaleraldehyd.

Dieser Aldehyd wurde kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt; er siedete bei 92⁰—94⁰ corr. und besass für Natriumlicht eine bleibende Rotation von + 2⁰ 39' für eine 200 Mm. lange Schicht. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d \frac{15^0}{15^0} = 0,80405, \quad d \frac{25^0}{25^0} = 0,79607.$$

Magnetische Rotation des Isovaleraldehyds:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0 ⁰	0,9257	5,490
14,0	0,9225	5,476
14,5	0,9225	5,478
12,4	0,9285	5,503
13,0	0,9266	5,495
13,6	0,9238	5,482
Mittel 13,4	0,9249	5,487

Oenanthaldehyd.

Durch Fractionirung gereinigt, siedete derselbe bei 152,2⁰—153,2⁰ und ergab:

$$d \frac{15^0}{15^0} = 0,82264, \quad d \frac{25^0}{25^0} = 0,81578.$$

Magnetische Rotation des Oenanthaldehyds:

526 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
14,0°	0,9655	7,427
14,8	0,9674	7,447
14,8	0,9681	7,452
15,7	0,9617	7,410
15,8	0,9639	7,426
15,8	0,9609	7,400
16,7	0,9617	7,415
17,5	0,9623	7,426
17,8	0,9597	7,408
19,0	0,9596	7,405
Mittel 16,2	0,9631	7,422

Ketone.

Aceton.

Dasselbe wurde mittelst sauren schwefligsauren Natriums gereinigt, zuerst über Chlorcalcium, dann drei Monate lang über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen; es siedete bei 55,6°—55,9°.

Spec. Gewicht: $d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,79652$, $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 0,78669$.

Diese Werthe liegen tiefer als die meisten angegebenen, stimmen aber ziemlich genau mit der von Linnemann gefundenen Zahl: $d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,7975$. Thorpe's Beobachtungen, für diese Temperatur umgerechnet, ergeben: $d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,80244$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,2°	0,8716	3,526
15,2	0,8642	3,496
15,2	0,8699	3,519
15,2	0,8691	3,516
15,2	0,8716	3,526
15,2	0,8642	3,496
15,2	0,8699	3,519
15,2	0,8691	3,516
Mittel 15,2	0,8687	3,514

Methylpropylketon.

Dieser Körper, von Kahlbaum bezogen und durch Fractioniren gereinigt, wurde zur völligen Reindarstellung in die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium übergeführt, welche, gut abgesaugt, abgepresst und getrocknet, wieder in ihre Componenten zersetzt wurde. Das von Wasser befreite und destillirte Keton siedete bei 102° corr. Zwei Reihen von Dichte-Bestimmungen wurden ausgeführt; das Produkt II hatte circa drei Monate lang über wasserfreiem schwefel-saurem Kupfer gestanden.

	I.	II.
$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} =$	0,81238	0,81233
$d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} =$	0,80447	0,80423

Frankland und Duppa's Zahlen geben $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,8117$.

Magnetische Rotation des Methylpropylketons:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,0°	0,9306	5,484
17,0	0,9335	5,501
18,0	0,9323	5,500
19,0	0,9250	5,462
14,2	0,9410	5,530
14,2	0,9404	5,527
14,8	0,9342	5,494
14,8	0,9348	5,497
Mittel 16,1	0,9340	5,499

Paraldehyd.

Derselbe wurde langsam abgekühlt, bis ungefähr die Hälfte krystallisirt war; die von dem flüssigen Antheil getrennten Krystalle wurden geschmolzen, und demselben Processe wie oben nochmals unterworfen:

Spec. Gewicht: $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,99925$, $d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,99003$.

Brühl fand Zahlen, die $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,001$ ergaben.

Obiges Präparat siedete bei $103,5^{\circ}$ — $103,7^{\circ}$.

Magnetische Rotation des Paraldehyds:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,3 ^o	0,9079	6,671
16,3	0,9091	6,681
18,0	0,9025	6,642
18,0	0,9049	6,659
18,0	0,9046	6,657
Mittel 17,3	0,9058	6,662

Säuren.

Ameisensäure.

Diese Säure (von Kahlbaum bezogen) schmolz bei 8^o und ergab:

$$d_{15}^{15^{\circ}} = 1,2283.$$

Um sie noch weiter zu trocknen, wurde sie mit 10^o/₁₀ Phosphorsäureanhydrid behandelt. Letzteres zersetzte einen Theil der Säure und löste sich dann darin auf. Die aus dem Gemisch destillirte Säure siedete bei 101^o corr. und besass eine der obigen sehr nahe liegende Dichte, nämlich:

$$d_{15}^{15^{\circ}} = 1,22734, \quad d_{25}^{25^{\circ}} = 1,21741.$$

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
19,5	0,7874	1,645
20,0	0,7907	1,653
21,0	0,7948	1,663
22,0	0,8029	1,681
21,0	0,8096	1,694
21,0	0,8036	1,681
21,0	0,8008	1,675
21,0	0,8025	1,679
Mittel 20,8	0,7990	1,671

Essigsäure.

Gewöhnlicher Eisessig wurde auf zweierlei Weise getrocknet; ein Theil wurde mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und dann destillirt: er siedete bei 118^o—118,5^o corr. und ergab $d_{15}^{15^{\circ}} = 1,056$.

d Verbind im Verhältn. zu deren chem Constitut. etc. 529

Der zweite Antheil wurde mit circa 10% Phosphor-
trichlorür behandelt. Das davon abdestillirte Product durch
Fractioniren von dem entstandenen Acetylchlorid getrennt
und schliesslich durch Destillation über wasserfreiem essig-
saurem Natron von Spuren Salzsäure befreit; diese Säure
siedete bei 118°—118,8° corr. und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,05704, \quad d_{25^0}^{25^0} = 1,04792.$$

Diese Dichte ist der obigen beinahe gleich: die geringe
Erhöhung rührt wahrscheinlich von einer Spur Essigsäure-
anhydrids her, welches durch die Wirkung des essigsauen
Natrons auf eine geringe Menge Acethylchlorid gebildet war.

Magnetische Rotation der Essigsäure:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
20,5°	0,8039	2,547
22,0	0,7859	2,493
24,5	0,7918	2,491
22,5	0,8016	2,544
22,5	0,7974	2,531
25,5	0,7970	2,530
18,3	0,8000	2,530
18,3	0,8022	2,537
18,3	0,7983	2,520
Mittel 21,04	0,7976	2,525

Propionsäure.

Diese Säure wurde auch nach den beiden oben beschrie-
benen Methoden getrocknet. Das mittelst Phosphortrichlorür
getrocknete Product siedete bei 141°—142° corr. und zeigte
die Dichte:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,99890, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,99021.$$

Das mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete und frac-
tionirte Präparat siedete bei 141,3° corr. und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,99816, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,98957.$$

Dasselbe wurde nochmals mit Phosphorsäureanhydrid
behandelt und wieder fractionirt; es siedete bei derselben
Temperatur und ergab:

530 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,99833, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,98963.$$

Linnemann¹⁾ fand den Siedepunkt 140,67° und das specif. Gewicht $d_{19^0}^{19^0} = 0,9961$, welches auf 15° umgerechnet $d_{15^0}^{15^0} = 0,9996$ ergibt.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
20,0°	0,8452	3,496
21,0	0,8395	3,475
22,5	0,8263	3,426
25,5	0,8304	3,451
18,1	0,8382	3,461
18,1	0,8383	3,462
18,1	0,8406	3,471
20,0	0,8381	3,466
20,0	0,8348	3,453
20,0	0,8376	3,464
Mittel 20,3	0,8369	3,462

Buttersäure.

Diese mittelst Phosphortrichlorür getrocknete Säure siedete bei 161°—163° corr. und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,96704, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,95882.$$

Linnemann²⁾ giebt den Siedepunkt 162,3 und die Dichte $d_{14^0}^{14^0} = 0,9580$ an, welche auf 15° umgerechnet $d_{15^0}^{15^0} = 0,9572$ ergibt. Brühl³⁾ fand den Siedepunkt 161,5°—162,5° bei 753,2 Mm. und die Dichte $d_{4^0}^{20^0} = 0,9587$, oder $d_{15^0}^{15^0} = 0,9655$, also niedriger, als die von mir ermittelte.

Magnetische Rotation der Buttersäure:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **160**, 218.

²⁾ Das. **160**, 228.

³⁾ Das. **203**, 19.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,0°	0,8823	4,472
18,0	0,8811	4,466
18,0	0,8844	4,482
19,9	0,8806	4,471
19,9	0,8800	4,468
Mittel 18,8	0,8817	4,472

Valeriansäure (normale).

Diese Säure wurde aus Propylmalonsäure, welche sich bekanntlich beim Erhitzen in Valeriansäure und Kohlensäure spaltet, dargestellt. Die Operation wurde in einem, mit einem langen Hals versehenen Kölbchen ausgeführt. Das Erhitzen wurde gemässigt, bis die Reaction beendet zu sein schien, dann wurde die Säure überdestillirt. Das Produkt wurde in Kalilauge gelöst und die Lösung gekocht, um etwa vorhandenen Valeriansäureäther zu zersetzen.¹⁾ Die wässrige Lösung des valeriansauren Kaliums wurde mit Salzsäure zersetzt, und die Valeriansäure mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde dann über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Säure ging als farbloses Oel über; nochmals fractionirt siedete sie bei 185,2°—187,2° corr. Phosphorsäureanhydrid konnte nicht zum Trocknen dieser Säure benutzt werden, da es ein wenig darauf einwirkt.

$$\text{Spec. Gewicht: } d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,94462, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,93749.$$

Diese Werthe sind ein wenig niedriger als der von Lieben und Rossi²⁾ erhaltene: 0,9415 bei 20°.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

¹⁾ Die Bildung dieses Aethers hängt mit dem Vorhandensein einer geringen Quantität sauren propylmalonsauren Aethyls in der angewandten Säure zusammen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 48.

532 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,0 ⁰	0,9241	5,548
12,2	0,9265	5,547
12,6	0,9266	5,549
13,4	0,9140	5,476
13,4	0,9160	5,489
13,6	0,9183	5,503
13,8	0,9144	5,481
Mittel 13,6	0,9200	5,513

Oenanthsäure. — Heptylsäure.

Diese Säure wurde nach den Angaben Schorlemmer's¹⁾ durch Oxydation des Oenanthols mittelst Chromsäure dargestellt; mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete dieselbe bei 222,5⁰—223,5⁰ corr.

Spec. Gewicht: $d_{15^0}^{15^0} = 0,92298$, $d_{25^0}^{25^0} = 0,91672$.

Da Anfangs die magnetische Rotation dieser Säure nicht normal zu sein schien, so wurde sie in ihr Barytsalz übergeführt, dieses umkrystallisirt und mit Salzsäure zersetzt. Wieder mit Phosphorsäure getrocknet, destillirte sie bei 222⁰—222,5⁰ corr. und ergab:

$d_{15^0}^{15^0} = 0,92245$, $d_{25^0}^{25^0} = 0,91602$.

Die Bestimmungen der magnetischen Rotation dieser Substanz waren sehr schwer auszuführen, wegen ihrer Neigung, Wärmeströmungen zu geben.

Magnetische Rotation der Heptylsäure:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,0 ⁰	0,9659	7,537
12,25	0,9653	7,544
11,0	0,9682	7,560
12,0	0,9626	7,522
16,0	0,9618	7,537
21,0	0,9603	7,552
21,25	0,9626	7,570
15,4	0,9679	7,563
15,4	0,9680	7,564

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 170, 141.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,4	0,9669	7,556
10,4	0,9661	7,540
15,9	0,9658	7,565
10,4	0,9672	7,550
14,1	0,9656	7,555
17,0	0,9639	7,558
Mittel 14,5	0,9652	7,552

Caprylsäure.

Diese (von Kahlbaum bezogene) Säure wurde mehrmals fractionirt, der zwischen 236° und 239° siedende Antheil in das Bariumsalz übergeführt, und aus diesem die Säure mittelst Salzsäure frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung wurde unter vermindertem Drucke destillirt. Bei 338 Mm. siedete die Säure fast constant bei 211° corr. und ging als farbloses Oel über. Beim Abkühlen erstarrte sie zu einer bei 15° schmelzenden krystallinischen Masse. Zincke giebt den Schmelzpunkt der, durch Oxydation des normalen Octylalkohols erhaltenen Säure bei $16,5^{\circ}$ an. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,91275, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,90826.$$

Zincke fand etwas höhere Zahlen ($d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,9165$).

Magnetische Rotation der Caprylsäure:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,0 ^o	0,9749	8,543
18,0	0,9752	8,550
18,0	0,9748	8,547
19,3	0,9785	8,586
19,6	0,9748	8,556
19,6	0,9760	8,566
17,0	0,9822	8,606
17,5	0,9774	8,567
20,5	0,9757	8,567
Mittel 18,5	0,9766	8,565

Pelargonsäure. — Nonylsäure.

Diese (von Kahlbaum bezogene) Substanz musste wiederholt fractionirt werden; da sie sich beim Destilliren partiell

534 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

zu zersetzen scheint, wurde sie nicht absolut rein erhalten. Die zu den Messungen benutzte Fraction siedete bei 247° — 250° uncorr. Abgekühlt erstarrte sie zu einer bei $10,5^{\circ}$ schmelzenden, krystallinischen Masse. Die von Zincke und Franchimont aus Octylcyanid dargestellte Säure schmolz bei $12,5^{\circ}$.

Spec. Gewicht: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,91028$, $d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,90484$.

Zincke und Franchimont's bei $17,5^{\circ}$ genommene, auf Wasser von 4° bezogene Dichte giebt $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,9090$, also einen etwas niedrigeren Werth. Wahrscheinlich liegt die richtige Dichte zwischen dem Werth von Zincke und Franchimont und dem meinigen.

Magnetische Rotation der Nonylsäure:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,2°	0,9942	9,594
16,2	0,9915	9,568
16,3	0,9946	9,598
25,5	0,9909	9,615
25,0	0,9872	9,577
<hr/>		
Mittel 19,8	0,9917	9,590

Isobuttersäure.

Das zuerst untersuchte Präparat war durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten; mit Phosphortrichlorür getrocknet (siehe Essigsäure), siedete es bei 153° — 154° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,95490, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,94995.$$

Da diese Substanz ganz unerwartete magnetische Rotation gab, so lag der Verdacht nahe, dies könne von einer Verunreinigung der Säure herkommen. Daher wurde die Säure aus Dimethylmalonsäure dargestellt, welche, völlig rein und trocken, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen langsam erhitzt wurde, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Die resultirende Isobuttersäure siedete bei 153° — $153,5^{\circ}$ corr. und ergab:

$$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,95386, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,94567.$$

Diese Säure ergab für die magnetische Rotation Werthe, welche mit denen der gewöhnlichen Säure vollkommen stimmte.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,0°	0,8686	4,452
15,0	0,8706	4,462
17,5	0,8727	4,483
17,5	0,8717	4,478
17,5	0,8719	4,479
17,5	0,8691	4,464
18,3	0,8757	4,501
18,3	0,8759	4,502
18,3	0,8770	4,508
19,5	0,8721	4,487
19,5	0,8662	4,457
19,5	0,8701	4,477
Mittel 17,8	0,8718	4,479

Isovaleriansäure.

Dies war die gewöhnliche, aus Amylalkohol dargestellte Säure. Sie wurde mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 175,5° — 176,5°.

$$\text{Spec. Gewicht: } d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,93355, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,92610.$$

Die bleibende Rotation für das Natrium-Licht betrug 4,07° für eine 200 Mm. lang Schicht. Die Rotation der von Pedler aus seinem activsten Alkohol dargestellte Säure betrug 17,2°. Mein Präparat enthält daher circa 23,6% der activen Säure. Wie andere Forscher schon bemerkt haben, wird die magnetische Rotation von Körpern, die eine bleibende Rotation besitzen, auf der einen Seite von dieser letzten vergrößert, auf der andern verkleinert.

Diese Säure ergab folgende Zahlen für die magnetische Rotation:

536 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,0°	0,9304	5,652
16,0	0,9334	5,670
16,0	0,9324	5,665
17,0	0,9260	5,630
17,0	0,9297	5,653
17,0	0,9189	5,587
17,0	0,9184	5,584
Mittel 16,6	0,9270	5,635

Aether der Fettsäuren.

Ameisensaures Aethyl.

Dieser Aether wurde durch Sättigung eines gut abgekühlten Gemisches von Ameisensäure und Aethylalkohol mit Salzsäuregas dargestellt. Das Produkt wurde, nach 24stündigem Stehen und nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Kühler war mit Eiswasser gefüllt, auch die Vorlage mit Eis abgekühlt. Der Aether destillirte schnell und beinahe frei von Alkohol und Salzsäure über: sobald die Destillation sich verlangsamte, wurde aufgehört. Das Destillat wurde nach mehrtägigem Stehen über wasserfreiem kohlensaurem Kali sorgfältigst fractionirt. Es siedete fast constant bei 54° corr.

Eine Dichte-Bestimmung ergab $d_{15^0}^{15^0} = 0,92263$.

Da diese mit den Angaben anderer Forscher nicht stimmte, so wurde der Aether nochmals sehr langsam fractionirt. Der Siedepunkt variirte aber nur um einen kleinen Bruchtheil eines Grades von dem vorigen, und die Dichte blieb dieselbe. Phosphorsäureanhydrid wurde dann langsam eingetragen. Zuerst verursachte jeder Zusatz ein Zischen, bald aber hörte dieses auf, dann wurde destillirt. Das specif. Gewicht stieg auf 0,92542 bei 15°. Der Aether wurde nochmals in gleicher Weise behandelt und destillirt, was wieder eine Erhöhung der Dichte hervorbrachte. Jetzt wurde er wiederholt über Phosphorsäureanhydrid destillirt, bis dieses nicht mehr auf ihn einwirkte. Das Produkt ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,92973, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,91863.$$

Als später dieses Präparat nochmals über Phosphorsäureanhydrid destillirt, und die Dichte mittelst des modificirten Sprengel'schen Rohres bestimmt wurde, ergab es:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,92987, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,91881.$$

Diese letzten Bestimmungen wurden bei der Berechnung der magnetischen Rotation angewandt. Der Siedepunkt blieb während obiger Procedures fast constant $54,2^{\circ}$ corr.

Diese specifischen Gewichte sind höher als die bisher beobachteten. Die von Elsässer¹⁾ angegebenen Werthe ergeben $d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,91974$. Kopp fand die Dichte bei 0°

= $0,9447$, was umgerechnet $d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,9282$ giebt. Dieser

Werth kommt dem obigen am nächsten.

Magnetische Rotation des ameisensauren Aethyls:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,3°	0,8037	3,569
16,5	0,8078	3,579
18,5	0,8044	3,572
18,5	0,8026	3,564
18,5	0,8024	3,863
18,5	0,8010	3,557
20,3	0,8023	3,571
20,3	0,7986	3,554
20,3	0,7977	3,550
Mittel 18,8	0,8023	3,564

Ameisensaures Methyl.

Dieser Aether wurde aus Ameisensäure und Methylalkohol in genau derselben Weise wie die Aethylverbindung dargestellt; er verhielt sich auch wie diese gegen Phosphorsäureanhydrid. Mit letzterem behandelt, bis die Dichte constant geworden, lieferte er folgende Werthe:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,98239, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,96948.$$

¹⁾ Ann. Chem. Phar. 218, 311.

538 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Diese Dichte ist höher, als die bis jetzt angegebenen. Am nächsten kommt ihr die von Grodzki und Krämer, welche bei 15° gleich 0,9797 ist. Elsässer fand für den von ihm untersuchten Körper $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,9776$. Den Siedepunkt dieses Aethers fand ich bei 32° — $32,5^{\circ}$ corr.

Magnetische Rotation des ameisensauren Methyls:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
$16,5^{\circ}$	0,7311	2,486
16,5	0,7382	2,510
16,5	0,7323	2,490
Mittel 16,5	0,7335	2,495

Ameisensaures Propyl.

Diese Substanz, durch Sättigen eines Gemisches von Ameisensäure und Propylalkohol mit Salzsäure bereitet, und mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete bei $80,5^{\circ}$ — $81,5^{\circ}$ corr.

Spec. Gewicht: $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,90989$, $d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,90016$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
$21,5^{\circ}$	0,8337	4,512
21,5	0,8303	4,493
21,5	0,8322	4,504
25,0	0,8388	4,556
25,0	0,8388	4,556
25,0	0,8379	4,550
25,0	0,8407	4,566
Mittel 23,4	0,8360	4,534

Essigsaures Aethyl.

Versuche, diesen Aether durch Fractioniren des käuflichen Produktes rein zu erhalten, fielen unbefriedigend aus.

Eine Darstellungsmethode wurde daher gesucht, welche ihn gleich trocken und frei von Alkohol, Aether und anderen

in der Nähe siedenden Körpern liefern sollte. Dies wurde durch Anwendung von Alkohol und überschüssigem Essigsäureanhydrid erreicht, da hier die Produkte nur Essigsäure und Essigäther sein konnten.

Zur Darstellung des letzteren wurde Essigsäureanhydrid nach und nach in siedenden Alkohol, welcher sich in einem mit einem circa 1 M. langen Rohre versehenen Destillirkölbchen befand, zufließen gelassen. Sobald die Reaction vollendet, wurde das Gemisch eine Zeit lang digerirt, dann stärker erwärmt, und die Destillation fortgesetzt bis das im oberen Theile des Halses befindliche Thermometer auf 100° gestiegen war.

Das Destillat wurde im gleichen Apparate fractionirt, wobei man ein zwischen 72° und 78° siedendes Produkt erhielt. Durch weiteres Fractioniren lieferte dieses eine bei 77,5° corr. fast constant siedende Flüssigkeit. Diese erwies sich durch die Analyse als Essigäther.

$$\text{Spec. Gewicht: } d_{15^0}^{15^0} = 0,90727, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,89685.$$

Der Aether wurde mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, davon abgegossen, wieder fractionirt und gab nun folgende Werthe:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,90724, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,89711.$$

Linnemann¹⁾ stellte diesen Körper aus essigsaurem Silber und Jodäthyl dar und beobachtete den Siedepunkt:

$$77^0 \text{ und } d_{15^0}^{15^0} = 0,9068.$$

Die kleine, etwas niedriger (zwischen 72° und 77°) siedende Fraction wird scheinbar durch Absorption einer kleinen Menge Feuchtigkeit aus der Luft verursacht, da deren Siedepunkt nach dem Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid erhöht wird.

¹⁾ Ann. Chem. Phar. 160, 201.

540 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Elsässer hat auch neuerdings die Dichte und Ausdehnung des Essigäthers bestimmt; seine Zahlen ergeben $d \frac{15^0}{15^0} = 0,90710$: der Siedepunkt seines Präparats lag bei $77,1^0$.

Essigäther erträgt das Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid weniger gut als Ameisensäureäther; doch scheint das Destillat vollkommen rein zu sein, obwohl das Anhydrid sich färbt und ein Verlust an Substanz eintritt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation des nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Aethers erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,5 ^o	0,8290	4,475
10,0	0,8317	4,460
10,5	0,8318	4,460
10,5	0,8311	4,456
17,75	0,8255	4,440
17,75	0,8309	4,480
17,75	6,8268	4,459
Mittel 14,5	0,8295	4,462

Acetessigäther.

Derselbe wurde durch Fractioniren, zuerst unter gewöhnlichem, nachher unter vermindertem Drucke gereinigt. Bei 760 Mm. siedete er zwischen 180^0 — 182^0 ; unter 330 Mm. bei $152,5^0$ — 153^0 (Faden im Dampf). Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d \frac{15^0}{15^0} = 1,03174, \quad d \frac{25^0}{25^0} = 1,02353.$$

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,5 ^o	0,9333	6,525
13,5	0,9339	6,530
13,5	0,9318	6,515
19,0	0,9230	6,481
19,0	0,9220	6,475
19,0	0,9230	6,481
Mittel 16,25	0,9278	6,501

Essigsaures Methyl.

Dieser Körper wurde aus Essigsäureanhydrid und Methylalkohol, genau wie die Aethylverbindung dargestellt. Die Dichte zweier Präparate wurde bestimmt. Das erstere, bei 56°—56,5° corr. siedende ergab:

$$\text{I)} \quad d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,93912, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,92788.$$

Das zweite, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und dann destillirt, siedete bei 57,5° corr. und ergab:

$$\text{II)} \quad d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,93975, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,92858.$$

Elsässer's Bestimmungen, nach diesen Temperaturen umgerechnet, ergeben:

$$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,93928, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,92825.$$

Der Berechnung der Resultate wurden die Werthe II) zu Grunde gelegt.

Magnetische Rotation des essigsauren Methyls:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22°	0,7835	3,381
22	0,7770	3,353
22	0,7772	3,353
Mittel 22	0,7792	3,362

Essigsaures Propyl.

Dasselbe, aus Essigsäureanhydrid und Propylalkohol genau wie der vorige Aether dargestellt, wurde mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und siedete dann bei 102°—103° corr.

$$\text{Spec. Gewicht: } d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,89331, \quad d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,88398.$$

Elsässer fand für sein Produkt eine Dichte, welche umgerechnet, $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,89373$ ergibt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

542 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,0°	0,8660	5,494
17,0	0,8627	5,485
17,6	0,8643	5,498
18,0	0,8592	5,468
18,5	0,8575	5,460
13,0	0,8702	5,509
13,4	0,8649	5,478
13,8	0,8672	5,495
13,2	0,8683	5,498
13,5	0,8626	5,464
13,8	0,8689	5,506
Mittel 15,2	0,8647	5,487

Essigsaures Isobutyl.

Aus Essigsäureanhydrid und Isobutylalkohol dargestellt, siedete dieser Aether bei 117° corr.; sein specif. Gewicht ist:

$$d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,87743, \quad d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 0,86885.$$

Elsässer's Bestimmungen ergeben $d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,87769$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,5°	0,9072	6,628
10,5	0,9076	6,631
9,8	0,9063	6,620
9,0	0,9041	6,602
10,0	0,9070	6,629
10,0	0,9068	6,628
Mittel 10,0	0,9065	6,623

Essigsaures Octyl.

Dieser Aether wurde aus reinem Octylalkohol und überschüssigem Essigsäureanhydrid durch Erhitzen dargestellt. Das Fractioniren des Produktes wurde bei vermindertem Luftdrucke (250 Mm.) ausgeführt. Unter diesem Drucke siedet der Aether bei 211,25°—212° (Faden im Dampf). Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,87443, \quad d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 0,86776.$$

Magnetische Rotation des essigsauren Octyls:

	<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,4°	0,9722	10,628
	16,0	0,9704	10,612
	16,8	0,9632	10,564
Mittel	16,1	0,9686	10,601

Propionsaures Aethyl.

Diese mit Phosphorsäure getrocknete, dann fractionirte Verbindung siedete bei 99,5°—99,8° corr. und ergab:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,89579, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,88628.$$

Linnemann¹⁾ beobachtete $d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,8973$. Elsässer erhielt den Werth: $d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,89669$. Die niedrigeren Zahlen liegen wahrscheinlich der Wahrheit am nächsten.

Dieser Aether gab folgende Zahlen für die magnetische Rotation:

	<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,5°	0,8586	5,440
	17,5	0,8588	5,447
	15,0	0,8640	5,466
	15,0	0,8634	5,461
	15,0	0,8599	5,440
	15,0	0,8625	5,456
Mittel	15,7	0,8612	5,452

Essigsaures Cetyl.

Dieser Körper wurde durch dreitägiges Kochen eines Gemisches von Cetylalkohol und überschüssigem Essigsäureanhydrid dargestellt; nach Abdestilliren des grössten Theiles der gebildeten Essigsäure sowie des überschüssigen Anhydrids wurde der oberhalb 200° gebliebene Rückstand unter vermindertem Luftdrucke fractionirt. Der unter 190 Mm. bei 277°—278° siedende Antheil wurde zur Untersuchung verwendet. Noch bei diesem Drucke scheint eine geringe Zersetzung stattzufinden. Dieser Aether schmilzt bei 18,5°. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 220.

$$d_{21^0}^{21^0} = 0,86404, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,86120.$$

Magnetische Rotation des essigsauren Cetyls:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,0°	1,0262	18,755
21,0	1,0271	18,755
20,0	1,0280	18,757
19,0	1,0306	18,789
20,0	1,0290	18,774
20,5	1,0298	18,797
21,0	1,0292	18,793
22,0	1,0264	18,758
Mittel 20,7	1,0283	18,772

Propionsaures Propyl.

Dieser mehrmals mit Phosphorsäureanhydrid behandelte und fractionirte Aether siedete bei 122°—123° und ergab:

	I	II	Mittel
$d_{15^0}^{15^0}$	0,88696	0,88673	0,88684
$d_{25^0}^{25^0}$	0,87812	0,87800	0,87806

Linnemann's¹⁾ Dichtebestimmung, für diese Temperatur umgerechnet, ergibt $d_{15^0}^{15^0} = 0,8868$; der von Elsässer²⁾ bestimmte Werth für die gleiche Temperatur ist 0,88844.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,0°	0,8824	6,425
18,0	0,8806	6,418
18,0	0,8815	6,425
18,0	0,8800	6,414
21,5	0,8774	6,417
21,5	0,8779	6,421
24,0	0,8790	6,446
25,0	0,8763	6,432
25,0	0,8796	6,456
25,0	0,8769	6,436
Mittel 21,3	0,8792	6,429

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 31.

²⁾ Das. 218, 321.

Propionsaures Isopropyl.

Diese Verbindung, durch Sättigen eines Gemisches von Dimethylcarbinol (Isopropylalkohol) und Propionsäure mit Salzsäure dargestellt, nach dem Waschen mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, und fractionirt, siedete bei $109,5^{\circ}$ — $110,5^{\circ}$ corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87172, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,86262.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,0°	0,8912	6,609
18,0	0,8889	6,593
11,0	0,8966	6,601
11,5	0,8924	6,573
12,0	0,8938	6,587
12,5	0,8954	6,603
13,0	0,8918	6,580
14,0	0,8951	6,609
13,8	6,8925	6,588
14,1	0,8952	6,612
14,4	0,8920	6,590
Mittel 13,85	0,8932	6,595

Buttersaures Aethyl.

Dieser Aether, durch Sättigen eines Gemisches von Buttersäure und Alkohol mit Salzsäure erhalten, wurde mehrmals fractionirt, und der bei 121° — $121,5^{\circ}$ corr. siedende Antheil zur Untersuchung verwendet.

Elsässer giebt den Siedepunkt bei 119° an und Linne-
mann¹⁾ bei $121,1^{\circ}$.

Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,88493, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,87615.$$

Elsässer's umgerechnete Bestimmungen liefern:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,88481.$$

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 116, 33.

546 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,0°	0,8849	6,457
18,0	0,8855	6,468
18,0	0,8840	6,457
13,0	0,8878	6,453
13,0	0,8877	6,452
13,0	0,8915	6,479
13,0	0,8925	6,486
18,8	0,8911	6,514
18,8	0,8917	6,518
18,8	0,8874	6,487
Mittel 16,1	0,8884	6,477

Buttersaures Methyl.

Dieser Körper wurde ähnlich dem vorigen dargestellt. Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt, siedete er bei 102°—103° corr. Krämer und Grodzki¹⁾ geben den Siedepunkt bei 102,5°—103,5° an. Elsässer²⁾ bei 102,3°.

Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,90365, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,89452.$$

Elsässer's Bestimmungen ergaben $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,90427$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,4°	0,8577	5,386
16,4	0,8588	5,393
16,4	0,8569	5,381
Mittel 16,4	0,8578	5,387

Isobuttersaures Aethyl.

Dieser durch Sättigen eines Gemisches von Isobuttersäure (durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten) und Aethylalkohol mit Salzsäure gewonnene Körper, wurde

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 1358.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **218**, 313.

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 547

nach dem Waschen mit wasserfreiem kohlensaurem Kali gut getrocknet, und oftmals fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 110° — $110,6^{\circ}$ corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87580, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,86695.$$

Elsässer giebt den Siedepunkt bei $110,1^{\circ}$ an; seine Dichte-Bestimmung umgerechnet, ergibt $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87568$.

Die für die magnetische Rotation erhaltenen Zahlen sind:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
24,0 ^o	0,8732	6,484
24,8	0,8726	6,485
25,5	0,8671	6,449
18,8	0,8799	6,500
18,8	0,8773	6,480
18,8	0,8770	6,478
Mittel 21,8	0,8745	6,479

Isovaleriansaures Aethyl.

Diese Verbindung, durch Sättigen eines Gemisches von Aethylalkohol und Isovaleriansäure (aus gewöhnlichem Amylalkohol) mit Salzsäure erhalten, siedete nach mehrmaligem Fractioniren bei 135° — $135,25^{\circ}$ corr. Zwei Reihen Dichte-Bestimmungen, beide mit demselben Präparat, wurden ausgeführt, aber das letztere war vor der zweiten Reihe nochmals mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und fractionirt:

	I	II	Mittel
$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} =$	0,87139	0,87133	0,87136
$d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} =$	0,86321	0,86312	0,86316

Elsässer's Präparat siedete bei $134,3^{\circ}$ und ergab: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,87262$. Pierre und Puchot geben den Siedepunkt bei $135,5^{\circ}$ an.

Die bleibende Rotation meines Präparates betrug für die D-Linie $+6,2^{\circ}$ für eine 200° lange Schicht ($t = 15^{\circ}$). Die höchste beobachtete Rotation des Aethyläthers der activen

548 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Säure ist die von Pierre und Puchot¹⁾ angegebene, die $[\alpha]_D = 1,50^\circ$ beträgt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,0°	0,9171	7,623
18,0	0,9167	7,619
15,0	0,9205	7,630
19,5	0,9130	7,600
19,5	0,9143	7,605
Mittel 18,0	0,9163	7,615

Capronsaures Aethyl.

Die zur Darstellung dieses Aethers angewandte Säure (von Kahlbaum bezogen, und durch Gährung dargestellt), wurde durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure ätherificirt. Die ätherische Lösung wurde mittelst Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand mehrmals fractionirt. Die untersuchte Substanz siedete bei $166,5^\circ$ — $168,5^\circ$ (Faden im Dampf). Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,87716, \quad d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 0,86961.$$

Magnetische Rotation:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,0°	0,9349	8,535
16,0	0,9298	8,488
16,0	0,9339	8,524
18,8	0,9292	8,503
18,8	0,9317	8,526
18,8	0,9265	8,478
Mittel 17,4	0,9310	8,509

Heptyl- oder Oenanthylsaures Aethyl.

Von dieser ähnlich der vorigen dargestellten Substanz wurden zwei Präparate untersucht. I siedete bei 187° — 188° corr., II bei $187,5^\circ$ — $189,5^\circ$ corr. Ihr specifisches Gewicht betrug:

¹⁾ Compt. rend. 76, 1332.

I	II
$d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,87163$	0,87199
$d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,86477$	0,86487

Eine grosse Anzahl Messungen der magnetischen Rotation dieser Substanz wurden ausgeführt, da die Resultate durch Wärmeströmungen in Folge kleiner Temperaturschwankungen beeinflusst werden.

Magnetische Rotation:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,7°	0,9524	9,578
12,5	0,9476	9,520
12,5	0,9474	9,517
12,5	0,9488	9,531
13,0	0,9496	9,541
13,0	0,9520	9,568
13,5	0,9446	9,498
13,5	0,9459	9,511
16,0	0,9468	9,542
16,5	0,9472	9,546
17,8	0,9491	9,576
17,8	0,9447	9,532
17,8	0,9470	9,554
17,8	0,9489	9,574
Mittel 14,9	0,9480	9,541

Nonyl- oder Pelargonsaures Aethyl.

Dieser aus der untersuchten und schon beschriebenen Säure (s. 533) dargestellt, siedete bei 226°—228° (Faden im Dampf).

Spec. Gewicht desselben: $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,87033$, $d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 0,86407$.

Zincke und Franchimont fanden eine Dichte, welche, wenn sie auf Wasser von 4° bezogen war, $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 0,8682$ ergeben würde. Der wahre Werth liegt wahrscheinlich zwischen diesem und dem meinigen.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

550 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,9°	0,9655	11,554
17,9	0,9657	11,555
16,9	0,9745	11,586
18,9	0,9737	11,602
18,9	0,9721	11,582
18,9	0,9695	11,551
Mittel 18,2	0,9701	11,571

Oenanthyl- oder Heptylsaures Heptyl.

Da die Methode von Cross¹⁾, welcher diesen Aether durch Einwirkung von Jodäthyl auf oenanthylsaures Silber darstellte, sehr umständlich ist, so wurde eine andere versucht: Ein Gemisch von Heptylalkohol mit etwas mehr als der berechneten Menge Heptylsäure wurde, mit Salzsäure gesättigt, in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Dem Produkt wurde mit Aether nach Zusatz von Wasser und von kohlen saurem Natron das heptylsaure Heptyl entzogen, der über wasserfreiem kohlen saurem Kali getrocknete Aether abdestillirt, und der Rückstand fractionirt. Ein grosser Theil des Produkts ging bei 276°—278° (Faden im Dampf) über. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15}{15}}^{\frac{15}{15}} = 0,86522, \quad d_{\frac{25}{25}}^{\frac{25}{25}} = 0,85933.$$

Cross giebt den Siedepunkt bei 270°—272° an, sagt aber nicht, ob der Faden ganz im Dampf gewesen ist, auch giebt er ein höheres spec. Gewicht: 0,870 bei 16° an.

Die magnetische Rotation dieses Körpers war wegen der Wärmeströmungen, die bei geringer Temperaturänderung leicht zu Stande kamen, sehr schwierig zu bestimmen:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
11,0°	1,0058	14,685
12,0	1,0022	14,643
12,0	1,0050	14,683
12,8	1,0012	14,635
13,0	1,0023	14,653
13,0	1,0022	14,651
14,5	1,0009	14,649
14,5	1,0006	14,644
14,9	1,0024	14,675
16,1	0,9989	14,636
17,0	0,9994	14,653
Mittel 13,6	1,0019	14,655

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **32**, 127.

Mehrwertlige Alkohole und ihre Derivate.**Aethylenhydrat — Glycol.**

Dieser Körper wurde aus seinem Monoacetat durch Behandeln mit Baryt dargestellt; wiederholt fractionirt siedete er bei 196°—199° corr. und ergab:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 1,11678, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 1,11208.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,5°	0,9569	2,949
13,5	0,9537	2,939
13,5	0,9559	2,946
15,5	0,9545	2,944
16,0	0,9526	2,939
16,5	0,9528	2,940
17,0	0,9527	2,941
Mittel 15,1	0,9542	2,943

Essigsaures Glycol — Aethylenacetat.

Zunächst wurde das Monoacetat des Glycols nach Atkinson's¹⁾ Methode durch Erhitzen eines Gemisches von Aethylenbromid, essigsaurem Kali und Alkohol bei 100° (im Rohr) dargestellt. Nach Destilliren des Produktes, mehrstündigem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und mehrmaligem Fractioniren, siedete das Diacetat bei 190°—190,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,11076, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 1,10183.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0°	0,9918	6,501
13,0	0,8888	6,476
13,0	0,8864	6,463
14,8	0,8807	6,430
15,2	0,8810	6,434
15,6	0,8834	6,453
25,0	0,8756	6,445
26,0	0,8766	6,450
26,0	0,8722	6,432
Mittel 18,0	0,8717	6,454

¹⁾ Phil. Mag. [4] 16, 433.

552 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Propionsaures Glycol — Aethylenpropionat.

Dieser durch mehrtägiges Kochen von Glycol und Propionsäureanhydrid und Fractioniren des Productes erhaltene Aether siedete bei 210,5°—212° corr. und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,05440, \quad d_{25^0}^{25^0} = 1,04566.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,0°	0,9111	8,345
15,0	0,9134	8,365
15,0	0,9101	8,336
27,0	0,8973	8,308
27,5	0,8930	8,272
27,5	0,8942	8,284
Mittel 21,2	0,9032	8,318

Pinakon.

Diese Substanz wurde durch sorgfältige Destillation des von Kahlbaum bezogenen Hydrates dargestellt. Man darf die Destillation desselben nicht zu schnell ausführen, da sonst leicht etwas des condensirten Wassers in die siedende Flüssigkeit zurückfließt. Das wasserfreie Pinakon siedete constant bei 170° corr. Da es sich lange Zeit im Zustande der Ueberschmelzung hält, so kann seine Dichte bei Temperaturen unter seinem Schmelzpunkt bestimmt werden. Folgende Resultate wurden erhalten:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,96718, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,96087.$$

Magnetische Rotation des Pinakons:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,0°	1,0721	7,311
22,0	1,0618	7,230
22,0	1,0712	7,294
22,0	1,0608	7,224
22,0	1,0660	7,259
22,0	1,0639	7,245
21,0	1,0638	7,236
21,0	1,0617	7,225
26,5	1,0564	7,215
26,5	1,0601	7,240
26,5	1,0567	7,217
Mittel 23,0	1,0631	7,245

Dimethylacetal — Aethylidendimethyläther.

Dieser von Kahlbaum bezogene, mit wasserfreiem kohlen-saurem Kali getrocknete und dann fractionirte Körper siedete bei 64° corr. und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,85739, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,84764.$$

Folgende Zahlen wurden für seine magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,0°	0,7858	4,620
13,0	0,8036	4,675
13,4	0,7963	4,635
13,8	0,8001	4,659
Mittel 15,5	0,7965	4,647

Acetal — Aethylidendiäthyläther.

Mit wasserfreiem kohlen-saurem Kali getrocknet, siedete dieser Körper bei 104°—104,1° corr. und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,83187, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,82334.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
21,8°	0,8767	6,957
13,7	0,8836	6,973
14,2	0,8836	6,977
14,8	0,8816	6,964
Mittel 16,1	0,8814	6,968

Glycerin.

Diese durch Destillation wasserfrei erhaltene Substanz siedete bei 290°—290,5° corr. fast ohne Zersetzung. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,26241, \quad d_{25^0}^{25^0} = 1,25881.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

554 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,3°	1,0155	4,112
15,3	1,0166	4,116
15,3	1,0144	4,107
16,5	1,0167	4,118
16,5	1,0169	4,119
17,2	1,0101	4,092
Mittel 16,0	1,0150	4,111

Aether der zweibasischen Säuren.

Oxalsaures Aethyl.

Das angewandte Präparat siedete bei 185° corr. und ergab:

$$d_{\frac{15}{15}}^{\frac{15}{15}} = 1,08563, \quad d_{\frac{25}{25}}^{\frac{25}{25}} = 1,07609.$$

Kopp fand für die Dichte $d_{\frac{15}{15}}^{\frac{15}{15}} = 1,0856$, und Brühl $d_{\frac{15}{15}}^{\frac{15}{15}} = 1,0858$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,5°	0,8929	6,664
13,5	0,8919	6,656
11,0	0,8911	6,636
11,0	0,8965	6,677
15,0	0,8880	6,636
Mittel 12,8	0,8921	6,654

Malonsaures Aethyl.

Dieser, von Kahlbaum bezogene und sorgfältig fractionirte Körper siedete bei 197,7°—198,2° corr. und ergab

$$d_{\frac{15}{15}}^{\frac{15}{15}} = 1,06104, \quad d_{\frac{25}{25}}^{\frac{25}{25}} = 1,05248.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
8,0°	0,8883	7,400
8,0	0,8907	7,420
8,0	0,8951	7,456
9,0	0,8907	7,425
14,0	0,8837	7,404
16,5	0,8845	7,418
17,0	0,8810	7,392
17,0	0,8826	7,406
17,0	0,8827	7,407
17,0	0,8831	7,409
19,0	0,8759	7,378
19,0	0,8791	7,405
Mittel 14,1	0,8848	7,410

Malonsaures Methyl.

Derselbe wurde durch Sättigen eines Gemisches von Malonsäure und Methylalkohol mit Salzsäure bereitet.

Nach etwa 24 Stunden wurde Wasser zugesetzt, und die ölige Schicht mit Aether aufgenommen. Letztere durch Waschen mit einer Sodalösung von Säure befreit und über wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknet, lieferte den gesuchten Aether. Fast alle der folgenden Aetherarten wurde auf ähnliche Weise dargestellt.

Das malonsaure Methyl siedete bei 181,5° corr. und ergab:

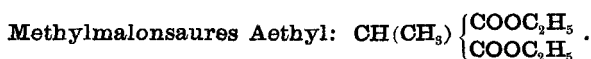
$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,16028, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,15110.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,0°	0,8318	5,270
18,0	0,8336	5,282
18,0	0,8314	5,268
16,2	0,8331	5,271
16,2	0,8367	5,292
16,2	0,8370	5,296
Mittel 17,1	0,8339	5,280

Substitutions-Produkte des Aethylmalonats.

Anfangs wurden diese Verbindungen nach der von Conrad¹⁾ beschriebenen Methode dargestellt, und einfach durch Fractioniren gereinigt. Jedoch erwies sich diese Reinigung als nicht genügend, da sich Nebenprodukte in Folge einer partiellen Verseifung eines Theils des Malonsäureäthers durch Natriumäthylat bilden. Die so erzeugte salzartige Verbindung wirkt auf die vorhandenen Jodide ein, so dass entsprechende Aether entstehen. Gewöhnlich ist auch eine kleine Menge eines, durch Fractioniren nicht zu entfernenden jodhaltigen Körpers vorhanden. Meist wurden daher die nach Conrad's Methode dargestellten Körper verseift, die Säure gereinigt und wieder ätherificirt. Langes Sieden dieser Verbindungen ist schädlich, man fractionirt sie daher am besten unter vermindertem Drucke.



Um diese Verbindung zu erhalten, wurde Malonsäureäther wie gewöhnlich mit Natriumäthylat und Jodmethyl behandelt. Das Produkt wurde fractionirt und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,02865.$$

Die durch Verseifung daraus gewonnene Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Tuch gut gepresst und dann ätherificirt.

So gereinigt siedete der Aether bei 198,5°—199,5° corr. und hatte ein merklich geringeres specifisches Gewicht als das zuerst untersuchte Produkt:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,02132, \quad d_{25^0}^{25^0} = 1,01295.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 129.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
19,2°	0,8761	8,321
19,2	0,8750	8,311
19,2	0,8781	8,339
16,3	0,8802	8,340
16,3	0,8786	8,325
16,3	0,8780	8,320
Mittel 17,7	0,8777	8,326

Dimethylmalonsaures Aethyl: $\text{C}(\text{CH}_3)_2 \begin{smallmatrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

Diese Verbindung wurde nach der Conrad'schen Methode dargestellt, dann destillirt, verseift, und die Dimethylmalonsäure abgeschieden und gereinigt. Die Säure wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb, und dann ätherificirt. Der so gereinigte Aether siedete bei 196,2—196,7° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,00153, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,99356.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,5°	0,8925	9,274
12,3	0,8912	9,275
12,3	0,8910	9,273
12,7	0,8929	9,295
12,7	0,8882	9,246
13,5	0,8906	9,276
14,2	0,8925	9,301
14,5	0,8890	9,267
18,5	0,8847	9,251
18,5	0,8850	9,255
18,5	0,8836	9,238
Mittel 14,4	0,8892	9,268

Aethylmalonsaures Aethyl: $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \begin{smallmatrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

Nach den Angaben von Conrad¹⁾ dargestellt, siedete dieser Aether bei 209,5°—211,5° und ergab: $d_{15^0}^{15^0} = 1,01395$.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 134.

558 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Die daraus durch Verseifen erhaltene Säure wurde in das Calciumsalz übergeführt, welches, trocken in Alkohol suspendirt, mittelst Salzsäure ätherificirt wurde. Das so erhaltene Produkt siedete bei 209,5°—210,5° corr. und die Dichte-Bestimmungen ergaben:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 1,01235, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 1,00441.$$

Magnetische Rotation des Aethylmalonsäureäthers:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,2°	0,9057	9,330
13,5	0,9019	9,291
13,8	0,9010	9,287
14,1	0,8996	9,274
14,1	0,8990	9,269
14,1	0,9020	9,299
14,1	0,9035	9,315
16,5	0,8959	9,254
16,5	0,8931	9,225
16,5	0,8956	9,251
17,0	0,8975	9,260
17,4	0,8963	9,249
17,6	8,8964	9,252
18,0	0,8955	9,246
Mittel 15,5	0,8988	9,272

Diäthylmalonsaures Aethyl.

Dieser nach der Angabe Conrad's¹⁾ dargestellte Aether wurde unter vermindertem Drucke fractionirt. Der unter 330 Mm. bei 195°—198° übergehende Theil wurde nochmals unter gewöhnlichem Luftdrucke fractionirt, und die bei 230°—230,5° siedende Fraction zur Untersuchung verwendet. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,99167, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,98441.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **204**, 138.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,6°	0,9280	11,251
17,6	0,9178	11,127
17,6	0,9232	11,193
17,6	0,9235	11,196
20,5	0,9226	11,210
20,5	0,9232	11,216
20,5	0,9205	11,184
Mittel 18,8	0,9227	11,197

Propylmalonsaures Aethyl.

Nach der Conrad'schen Methode dargestellt, siedete dieser Aether bei 221°—224° (uncorr.) und ergab: $d_{15^0}^{15^0} = 0,9955$.

Er wurde durch Verseifen, Ueberführen der Säure in das Calciumsalz und Aetherificirung der daraus abgeschiedenen Säure gereinigt. Unter 330 Mm. Druck siedete der Haupttheil bei 193,5—194,5° (Faden im Dampf). Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,99309, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,98541.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
12,8°	0,9226	10,408
12,8	0,9195	10,374
12,8	0,9185	10,362
13,5	0,9199	10,388
13,5	0,9185	10,367
13,5	0,9206	10,391
13,5	0,9225	10,413
18,0	0,9145	10,358
18,0	0,9142	10,355
18,0	0,9148	10,361
19,4	0,9114	10,335
24,5	0,9117	10,379
25,0	0,9056	10,313
25,0	0,9122	10,389
25,5	0,9091	10,357
Mittel 18,1	0,9152	10,367

Isopropylmalonsaures Aethyl.

Diese aus Malonsäureäther, Natriumäthylat und Isopropyljodid dargestellte Substanz siedete bei $216,5^{\circ}$ – $217,5^{\circ}$ corr. und ergab $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,99908$. Wie der vorige Körper gereinigt, destillirte dieser Aether unter einem Drucke von 330 Mm. bei 188° – $188,5^{\circ}$ (Faden im Dampf). Bestimmungen des specifischen Gewichts ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,99271, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,98521.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,3 ⁰	0,9265	10,485
17,0	0,9245	10,467
17,5	0,9236	10,461
18,5	0,9252	10,486
22,75	0,9193	10,454
14,2	0,9292	10,498
14,2	0,9285	10,490
15,0	0,9340	10,517
16,8	0,9257	10,479
Mittel 16,9	0,9267	10,482

Bernsteinsaures Aethyl.

Durch Sättigen eines Gemisches von Bernsteinsäure und Alkohol mit Salzsäure erhalten, siedete dieser Aether bei $216,5^{\circ}$ corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,04645, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,03832.$$

Magnetische Rotation des Bernsteinsäureäthers:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,5 ⁰	0,9043	8,376
18,5	0,9041	8,373
19,5	0,9022	8,363
19,5	0,9026	8,366
19,5	0,9075	8,412
19,5	0,9013	8,355
19,4	0,9062	8,400
14,5	0,9084	8,388
14,5	0,9081	8,385
14,5	0,9080	8,384
Mittel 17,8	0,9053	8,380

Bernsteinsaures Methyl.

Analog dem Aethyläther dargestellt, siedete dieser Körper bei 195,25° corr. Der Schmelzpunkt liegt nach den Lehrbüchern bei 20°, ich fand ihn bei 18,5°; der Aether bleibt aber bei weit niedrigerer Temperatur noch lange Zeit flüssig. Einmal blieb er 14 Tage unterhalb seines Schmelzpunktes flüssig, bei 15°. Die Einführung des Thermometers verursachte sehr bald Erstarren zu einer schönen Krystallmasse. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,12611, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,11718.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,0°	0,8590	6,202
18,0	0,8666	6,257
18,0	0,8609	6,216
18,5	0,8641	6,242
18,5	0,8643	6,243
Mittel 18,3	0,8640	6,232

Brenzweinsaures Aethyl.

Dieser, dem vorigen ähnlich dargestellte Aether siedete bei 217,5°—218,5° corr. und hatte das spezifische Gewicht:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,01885, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,01126.$$

Magnetische Rotation des Brenzweinsäureäthers:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
18,5°	0,9084	9,336
18,5	0,9079	9,332
18,5	0,9076	9,328
17,9	0,9130	9,380
17,0	0,9087	9,329
17,5	0,9069	9,316
14,0	0,9175	9,398
17,5	0,9118	9,364
17,8	0,9083	9,330
16,0	0,9115	9,350
17,5	0,9118	9,364
18,0	0,9085	9,334
Mittel 17,4	0,9102	9,347

Acetylbernsteinsaures Aethyl.

Das zur Untersuchung dienende Präparat wurde mir von Dr. Thorne überlassen; es war durch Wechselwirkung von Monochloressigäther und Natracetessigäther dargestellt und siedete bei 239°—240° (Faden im Dampf) unter 300 Mm. Druck. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 1,08809, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 1,08049.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
21,5°	0,9389	10,402
21,5	0,9297	10,300
23,5	0,9324	10,337
23,5	0,9327	10,341
23,5	0,9324	10,337
Mittel 22,7	0,9332	10,343

Korksaures Aethyl.

Die zur Darstellung desselben angewandte Säure (von Schuchardt bezogen) wurde mittelst Alkohol und Salzsäure ätherificirt; das Produkt siedete unter gewöhnlichem Luftdrucke bei 282°—286°. Wegen theilweiser Zersetzung wurde es unter vermindertem Drucke fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 251°—253° (Faden im Dampf) unter 320 Mm. Druck. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,98519, \quad d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,97826.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,5°	0,9591	12,461
17,5	0,9562	12,425
17,5	0,9594	12,465
11,0	0,9647	12,478
11,0	0,9655	12,488
11,6	0,9622	12,450
11,6	0,9650	12,458
Mittel 14,0	0,9617	12,461

Sebacinsaures Aethyl.

Die Sebacinsäure (von Kahlbaum bezogen) wurde wie die Korksäure ätherificirt. Das angewandte Präparat siedete bei 307°—308° corr. und hatte das specifische Gewicht:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,96824, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,96049.$$

Das Messen der magnetischen Rotation dieser Substanz liess sich wegen Wärmeströmungen sehr schwierig ausführen.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,7°	0,9790	14,444
11,3	0,9826	14,505
11,3	0,9807	14,477
14,1	0,9793	14,488
14,5	0,9806	14,511
14,6	0,9806	14,512
14,6	0,9811	14,520
15,2	0,9789	14,495
15,5	0,9787	14,495
15,5	0,9793	14,504
15,5	0,9807	14,524
15,0	0,9777	14,474
Mittel 14,0	0,9799	14,496

Bernsteinsaures Isobutyl.

Ein Gemisch von Isobutylalkohol und Bernsteinsäure wurde mit Salzsäure gesättigt und einige Zeit stehen gelassen. Da ein Theil der Säure unverändert blieb, so wurde das Gemisch täglich ein oder zwei Mal erwärmt, und durch öftere Wiederholung dieses Processes die Säure vollständig ätherificirt. Nach Zusatz von Wasser wurde die ölige Schicht mit kohlensaurem Natron gewaschen, getrocknet und destillirt. Nach dem Fractioniren siedete der Aether bei 264,75°—265,75° corr.

Spec. Gewicht desselben: $d_{15^0}^{15^0} = 0,97374, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,96670.$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0°	0,9706	12,718
13,8	0,9661	12,667
13,8	0,9691	12,706
14,8	0,9664	12,680
14,8	0,9698	12,724
14,8	0,9702	12,730
15,7	0,9673	12,700
15,7	0,9696	12,732
Mittel 14,5	0,9686	12,707

Alkylen-Bromide.

Methylenbromid.

Die Darstellung dieses Körpers wurde zuerst durch Erhitzen eines Gemisches von Methyljodid und Brom auf 230° versucht, jedoch war es unmöglich, das Methylenbromid auf diese Weise genügend rein zu erhalten. Die ursprüngliche Methode Butlerow's: Behandeln von unter Wasser befindlichem Methylenjodid mit Brom wurde daher angewandt. Die von Henry¹⁾ neuerdings veröffentlichten Vorschriften wurden eingehalten. Um alles Jod zu entfernen, wurde das Produkt nochmals mit wenig Brom behandelt, dann mit wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknet, und sorgfältig fractionirt, wozu ein langes Fractionsrohr diente. Das so erhaltene Präparat siedete bei 96,5°—98,5° (corr.) und ergab:

$$d_{\frac{15}{15}}^{\frac{15}{15}} = 2,49922, \quad d_{\frac{25}{25}}^{\frac{25}{25}} = 2,47849.$$

Da diese Zahlen von denen Henry's — bei 0°, 2,4930 (oder ca. $d_{\frac{15}{15}}^{\frac{15}{15}} = 2,4417$) — stark abweichen, so wurde die Substanz nochmals fractionirt und über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Der zwischen 96,5°—97,5° corr. siedende Antheil wurde zur Untersuchung angewandt und ergab:

$$d_{\frac{15}{15}}^{\frac{15}{15}} = 2,49850, \quad d_{\frac{25}{25}}^{\frac{25}{25}} = 2,47745.$$

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] **30**, 267.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,0°	2,1024	8,141
16,5	2,1040	8,148
17,0	2,1035	8,152
18,0	2,1006	8,145
14,5	2,0827	8,054
14,5	2,0847	8,059
14,5	2,0867	8,070
Mittel 15,9	2,0949	8,110

Aethylenbromid.

Das aus Alkohol und Schwefelsäure mittelst Brom auf bekannte Weise erhaltene Aethylenbromid wurde, um es noch weiter zu reinigen, sehr langsam abgekühlt, bis ungefähr die Hälfte erstarrt war, und sodann der krystallinische Theil gut abgepresst. Die Krystalle wurden dann geschmolzen, und die resultirende Flüssigkeit noch zweimal in obiger Weise behandelt. Die Krystalle schmolzen bei 8,2°—8,4°. Die Substanz wurde schliesslich mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Drei verschiedene Präparate wurden untersucht, zwei von eigener Darstellung, das dritte durch Reinigung des von Kahlbaum bezogenen Bromids erhalten. Die folgenden specifischen Gewichte wurden beobachtet:

	I	II	III
$d_{15}^{15} =$	2,16061	2,16681	2,17507.

Daraus erhellt, dass diese Präparate nicht identisch sind.

Beim Destilliren des krystallisirten Bromids ging anfangs eine sehr kleine Quantität Wasser über, die Temperatur stieg dann, und beinahe alles destillirte zwischen 130° und 131,5° über. Da das Bromid sich beim Kochen mit Phosphorsäureanhydrid nicht zersetzte, so wurde es davon abdestillirt. Die zwischen 130,5° und 131,5° siedende Fraction wurde besonders aufgefangen. Die Temperatur blieb dann bei 131,5° fast constant, und ca. ein Drittel des ursprünglichen Quantums ging bei dieser Temperatur über. Die Dichte-Bestimmungen der zwei Fractionen ergaben:

566 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

I	II
130,5°—131,5°	131,5°
$d_{15^0}^{15^0} = 2,17334$	2,18891.

Auffallend gross ist die Differenz der Dichte zweier so nahe liegender Fractionen. Fraction II wurde nochmals über Phosphorsäureanhydrid destillirt; nur wenig kam unterhalb 131,5° über; der Rest siedete zwischen 131,5°—131,75° corr. und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 2,18934, \quad d_{25^0}^{25^0} = 2,17271.$$

Die aus Kahlbaum's Präparat erhaltenen Krystalle wurden ebenfalls mit Phosphorsäureanhydrid fractionirt. Der grösste Theil destillirte bei 131,3°—131,5° und hatte das specifische Gewicht: $d_{15^0}^{15^0} = 2,18802$.

Die zwei letzten Fractionen wurden dann gemischt und ohne Zusatz von Phosphorsäureanhydrid fractionirt. Der Siedepunkt stieg bald auf 131,5° und der Haupttheil ging zwischen 131,5° und 131,6° über. Die Bestimmungen dieses Produktes ergaben:

$$d_{15^0}^{15^0} = 2,18859, \quad d_{25^0}^{25^0} = 2,17197.$$

Das Mittel aus den specifischen Gewichten der drei letzten Fractionen wird sehr nahe die wahre Dichte des Aethylenbromids sein:

I . . .	$d_{15^0}^{15^0} = 2,18891$	
II . . .	„	2,18934
III . . .	„	2,18859
Mittel „		<u>2,18895</u>

Diese Dichte (2,19844 bei 10°) liegt der von Reboul gefundenen (2,198 bei 10°) sehr nahe, aber höher als die von Thorpe ermittelte.

Die das Aethylenbromid verunreinigenden Produkte wurden nicht untersucht.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation des Aethylenbromids erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
12,0°	2,0325	9,678
12,0	2,0291	9,662
18,0	2,0257	9,686
18,0	2,0336	9,727
13,1	2,0396	9,719
13,1	2,0376	9,709
13,1	2,0304	9,676
17,2	2,0319	9,717
17,5	2,0298	9,707
17,8	2,0314	9,715
Mittel 15,2	2,0322	9,700

Aethylidenbromid — Methylmethylenbromid.

Dieser Körper wurde durch die Einwirkung von $\text{PCl}_3 \text{Br}_2$ auf Paraldehyd erhalten. Da bei Zusatz des Paraldehyds zum Trichlorobromid eine sehr energische Einwirkung entsteht, so müssen kleine Portionen desselben zugegeben werden. Das Gemisch wurde allmählig mit Wasser versetzt und geschüttelt, um das entstandene Oxychlorid zu zersetzen. Das die Augen reizende Oel wurde mit Wasserdampf destillirt, das Oel vom Wasser getrennt, getrocknet und wiederholt destillirt. Nahezu rein, wurde es mit Phosphorsäureanhydrid geschüttelt, davon abfiltrirt und wieder fractionirt. Das zur Untersuchung angewandte Präparat siedete bei 108°—110° corr. und ergab:

$$d_{\frac{15^\circ}{15^\circ}} = 2,10294, \quad d_{\frac{25^\circ}{25^\circ}} = 2,08540.$$

Sowohl der Siedepunkt wie die Dichte ist niedriger als die Werthe Tawildarow's¹⁾, welcher den Siedepunkt = 115°, das specifische Gewicht = 2,129 bei 10° fand.

Den in grosser Zahl gemachten Bestimmungen der magnetischen Rotation dieses Körpers haftet ein Fehler an, welcher noch nicht eliminirt werden konnte. Die erhaltenen Zahlen variiren zwischen 9,1 und 9,2. Die Zahl 9,1 ist als die wahrscheinlichste anzunehmen.

Propylenbromid — Methyläthylenbromid.

Durch Einleiten von aus Thymol mit Phosphorsäureanhydrid erhaltenem Propylen in unter Wasser befindliches

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 12.

568 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Brom dargestellt, wurde das Bromid durch Fractioniren und Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt; es siedete bei 142°—142,3° (corr.) und ergab:

$$d_{\frac{15^0}{15^0}} = 1,94474, \quad d_{\frac{25^0}{25^0}} = 1,93030.$$

Da möglicher Weise die Destillation über Phosphorsäureanhydrid schädlich war, so wurde das Bromid nochmals unter 330° Mm. für sich fractionirt, und siedete unter diesem Drucke bei 121,8°—122,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15^0}{15^0}} = 1,94426, \quad d_{\frac{25^0}{25^0}} = 1,93004.$$

Nach Linnemann ist $d_{\frac{15^0}{15^0}} = 1,9492$.

Magnetische Rotation des Propylenbromids:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0°	1,8779	10,823
13,0	1,8778	10,823
17,1	1,8727	10,826
17,2	1,8689	10,802
15,0	1,8756	10,827
Mittel 15,1	1,8746	10,820

Bromacetol — Dimethylmethylenbromid.

Diese Verbindung wurde nach Reboul¹⁾, dargestellt. Leider war die erhaltene Menge derselben sehr klein, sie siedete bei 114°—116° und hatte folgende spec. Gewichte:

$$d_{\frac{15^0}{15^0}} = 1,84761, \quad d_{\frac{25^0}{25^0}} = 1,83140.$$

Bestimmungen der magnetischen Rotation, die wegen Mangels an Substanz, in einem nur 35 Mm. langem Rohre ausgeführt werden mussten, ergaben:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
20,8°	1,6664	10,176
20,0	1,6627	10,145
20,5	1,6565	10,110
21,5	1,6561	10,117
Mittel 20,7	1,6604	10,137

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 14, 479.

Trimethylenbromid.

Von dieser durch fractionirte Destillation gereinigten Substanz wurde der unter 743 Mm. Druck bei 165,5°—167° corr. siedende Antheil zur Untersuchung angewandt. Nochmals unter 350 Mm. Druck fractionirt, siedete dieselbe bei 135,5°—136,5° (Faden im Dampf).

Specif. Gewicht: $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,98236$, $d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1,96836$.

Magnetische Rotation des Trimethylenbromids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
19,0°	1,8191	10,303
19,5	1,8201	10,336
19,0	1,8210	10,338
21,0	1,8180	10,336
23,5	1,8200	10,366
24,0	1,8070	10,299
24,0	1,8220	10,383
13,2	1,8300	10,346
13,2	1,8325	10,361
Mittel 19,6	1,8211	10,341

Isobutylenbromid — Dimethyläthylenbromid.

Von Kahlbaum bezogen, wurde dieser Körper mehrere Male fractionirt, und der zwischen 147° und 150° übergehende Antheil zur Untersuchung verwendet.

Specif. Gewicht: $d \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} = 1,74343$, $d \frac{25^{\circ}}{25^{\circ}} = 1,73083$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,5°	1,7163	11,826
16,5	1,7214	11,861
16,5	1,7199	11,851
12,6	1,7363	11,932
12,6	1,7375	11,940
12,6	1,7360	11,930
Mittel 14,5	1,7279	11,890

Das Isobutylenbromid erleidet bei der Destillation geringe Zersetzung. Nach Ausführung der obigen Bestimmungen wurde es nochmals unter 313 Mm. Druck fractionirt

570 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation
und siedete dann bei 118°—120°. Die Dichte war hierdurch
erheblich verändert und betrug:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,75586, \quad d_{25^0}^{25^0} = 1,74294.$$

Diese specifischen Gewichte durften bei der Berechnung
obiger Resultate nicht angewandt werden, weil das verän-
derte Produkt natürlicherweise andere Ablesungen geben
würde, jedoch darf man annehmen, dass die oben angegebene
molekulare Rotation nicht weit von der wahren abweicht.

Die letzte Dichte reiht sich in die aus den specifischen
Gewichten der anderen Glieder dieser Reihe abgeleitete
Curve am besten ein.

Isoamylenbromid — Trimethyläthylenbromid.

Zur Bereitung dieses Körpers diente das zwischen 36°
und 39° siedende Amylen, welches in einer Kältemischung
langsam mit Brom in Berührung gebracht wurde. Das Roh-
produkt wurde erst mit verdünntem Alkali dann mit Wasser
gewaschen und über wasserfreiem kohlensaurem Kali ge-
trocknet. Unter vermindertem Drucke fractionirt, hatte es
folgende Dichte:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,64000, \quad d_{25^0}^{25^0} = 1,62921.$$

Nochmals unter 215 Mm. Druck fractionirt, siedete es
bei 126°—127,5° und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,63699, \quad d_{25^0}^{25^0} = 1,62595.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation
ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
10,4°	1,6628	12,941
11,2	1,6634	12,952
12,5	1,6602	12,938
12,5	1,6624	12,955
12,5	1,6618	12,950
13,2	1,6581	12,928
13,2	1,6653	12,983
13,8	1,6598	12,945
14,4	1,6578	12,943
Mittel 12,6	1,6613	12,947

Alkylene - Chloride.

Methylenchlorid.

Das durch Einwirkung von Chlor auf Methylchlorid dargestellte¹⁾, über Phosphorsäureanhydrid destillierte Methylenchlorid ging hauptsächlich bei 40° über. Ein zweites, von Kahlbaum bezogenes Präparat siedete, ebenfalls über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, fast constant bei 40°.

Specif. Gewicht: $d_{15^0}^{15^0} = 1,33771$, $d_{25^0}^{25^0} = 1,32197$.

Die von Thorpe²⁾ für diese Substanz angegebene Dichte ist bedeutend höher, als die von mir erhaltene. Aber aus dem von ihm gefundene Siedepunkt und seinem Bereitungsverfahren geht hervor, dass sein Produkt von Chloroform nicht vollständig befreit worden war.

Magnetische Rotation des Methylenchlorids:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
11,0°	1,2171	4,276
11,0	1,2258	4,306
11,0	1,2224	4,296
11,0	1,2261	4,309
11,0	1,2276	4,314
11,0	1,2251	4,305
11,0	1,2321	4,329
11,8	1,2297	4,325
11,8	1,2206	4,292
11,8	1,2237	4,305
11,8	1,2187	4,287
14,0	1,2248	4,345
14,0	1,2255	4,348
14,0	1,2243	4,347
Mittel 11,9	1,2246	4,313

Aethylenchlorid.

Das über Phosphorsäureanhydrid destillierte und fractionirte Präparat siedete constant bei 83,7° corr. und ergab:

$d_{15^0}^{15^0} = 1,25991$, $d_{25^0}^{25^0} = 1,24800$.

¹⁾ Chem. Soc. Journ. **22**, 260.

²⁾ Das. **37**, 195.

572 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Thorpe giebt den Siedepunkt bei $83,5^{\circ}$, die auf 15° umgerechnete Dichte zu 1,25984 an.

Magnetische Rotation des Aethylenchlorids.

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,25 ⁰	1,2576	5,496
16,25	1,2576	5,496
16,25	1,2576	5,496
13,6	1,2568	5,476
13,6	1,2559	5,471
13,6	1,2562	5,473
Mittel 14,4	1,2569	5,485

Aethylidenchlorid — Methylmethylenchlorid.

Dieser aus Paraldehyd dargestellte Körper wurde über Phosphorsäureanhydrid destillirt und fractionirt; er siedete bei 57° — $57,5^{\circ}$ und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,18450, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,17120.$$

Thorpe's Dichte auf $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}}$ umgerechnet, beträgt 1,18161.

Magnetische Rotation des Aethylidenchlorids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
16,5 ⁰	1,1509	5,352
16,5	1,1505	5,351
12,5	1,1505	5,318
13,0	1,1525	5,329
13,5	1,1513	5,327
Mittel 14,4	1,1511	4,335

Chloracetol — Dimethylmethylenchlorid.

Diese durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf reines Aceton bereitete Verbindung siedete nach mehrmaligem Fractioniren bei $68,5^{\circ}$ — $69,5^{\circ}$ corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,09620, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,08430.$$

Ueber Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete sie zwischen $69,7^{\circ}$ und $71,2^{\circ}$.

Specifisches Gewicht: $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,09657, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,08476.$

Diese Zahlen weichen von denen Linnemann's bedeutend ab: er fand 1,0827 bei 16° .

Magnetische Rotation des Chloracetols:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
17,5	1,1057	6,348
17,5	1,1066	6,354
17,5	1,1079	6,360
17,5	1,1072	6,357
16,0	1,1094	6,358
13,5	1,1037	6,308
14,6	1,1051	6,324
Mittel 16,3	1,1065	6,344

Trichloride.**Chloroform.**

Durch fractionirte Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt, siedete das Chloroform constant bei 62° corr. Die Bestimmungen des specif. Gewichts ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,50027, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,48432.$$

Thorpe fand $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,49966$.

Obiges Präparat, nochmals über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,50085, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,48492.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,5 ⁰	1,2647	5,587
14,0	1,2610	5,574
14,5	1,2552	5,551
15,0	1,2599	5,574
15,0	1,2601	5,575
16,8	1,2510	5,546
16,8	1,2468	5,540
16,8	1,2466	5,526
Mittel 15,3	1,2557	5,559

Methylchloroform.

Von Kahlbaum bezogen und durch fractionirte Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt, siedete dasselbe bei $75,3^{\circ}$ — $76,3^{\circ}$ corr. und ergab:

$$d_{\frac{15^0}{15^0}} = 1,32466, \quad d_{\frac{25^0}{25^0}} = 1,31144.$$

Magnetische Rotation des Methylchloroforms:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
14,0°	1,2000	6,712
14,0	1,2028	6,728
14,0	1,2028	6,728
20,8	1,2007	6,762
21,2	1,1970	6,743
21,6	1,2007	6,767
Mittel 16,7	1,2007	6,740

Vinyltrichlorid — Monochloräthylenchlorid.

In gleicher Weise wie die vorige gereinigt, siedete die Substanz bei 114,8°—115,3°. Bestimmungen des specifischen Gewichtes ergaben:

$$d_{\frac{15^0}{15^0}} = 1,45527, \quad d_{\frac{25^0}{25^0}} = 1,44303.$$

Magnetische Rotation des Vinyltrichlorids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0	1,3326	6,779
13,0	1,3390	6,796
14,0	1,3346	6,795
19,5	1,3307	6,807
20,0	1,3296	6,804
20,5	1,3261	6,789
Mittel 16,7	1,3321	6,796

Allyltrichlorid — Trichlorhydrin — Chlorotrimethylenchlorid.

Diese Substanz wurde durch Einleitung von Chlor in Allyljodid dargestellt. Das mit Wasser, wie auch mit wenig Alkali gewaschene und über kohleensaurem Kali getrocknete Produkt wurde dann fractionirt, und das bei 156°—157° siedende Präparat zur Untersuchung verwendet. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{\frac{15^0}{15^0}} = 1,39805, \quad d_{\frac{25^0}{25^0}} = 1,38753.$$

Dieses Präparat wurde nochmals über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, und siedete dann bei 157°—158° corr. Sein specifisches Gewicht betrug:

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 575

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,39836, \quad d_{25^0}^{25^0} = 1,38783.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
25,5°	1,3345	7,882
25,5	1,3365	7,895
25,5	1,3375	7,899
15,5	1,3485	9,905
16,0	1,3478	7,904
Mittel 21,6	1,3410	7,897

Carbontetrachlorid — Vierfach-Chlorkohlenstoff.

Ueber Phosphorsäureanhydrid fractionirt, siedete diese Verbindung bei 76,9° corr. und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,60500, \quad d_{25^0}^{25^0} = 1,58873.$$

Thorpe's Bestimmungen ergeben $d_{15^0}^{15^0} = 1,60397$.

Magnetische Rotation des Chlorids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
26,5°	1,2198	6,585
27,5	1,2067	6,520
23,5	1,2271	6,609
23,5	1,2288	6,618
24,5	1,2205	6,578
Mittel 25,1	1,2206	6,582

T r i b r o m i d e.

Bromoform.

Da bei der Destillation dieses Körpers partielle Zersetzung zu beobachten war, so wurde er während des Winters durch fractionirte Krystallisation gereinigt. Die krystallinische Masse wurde sodann zerstoßen, zwischen porösen Platten abgepresst, nochmals zerstoßen und einige Stunden der Luft ausgesetzt. So gereinigt, war das Bromoform dem Naphthalin ähnlich und vollkommen farblos. Die Krystalle schmolzen bei 7,8°. Sie wurden dann geschmolzen, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und unter vermindertem Luftdrucke destillirt. Unter 330 Mm. Druck siedete das

576 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Bromoform bei 120,3° corr., färbte sich aber schwach gelb. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,90246, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 2,88253.$$

Da augenscheinlich eine geringe Zersetzung stattgefunden hatte, so wurde das Präparat nochmals abgekühlt, bis ungefähr zwei Drittel erstarrt war; die abgepresste, dann geschmolzene Masse hatte folgende specif. Gewichte:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,90450, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 2,88421.$$

Daraus ergibt sich, dass dieser Körper selbst bei der Destillation unter vermindertem Drucke eine geringe Zersetzung erleidet. Dass er bei der unter dem gewöhnlichen Luftdruck ausgeführten Destillation bedeutende Zersetzung erfährt, wird aus den von von Thorpe¹⁾ erhaltenen Resultaten ersichtlich; denn derselbe erhielt für sein durch fractionirte Destillation gereinigtes Präparat, welches bei 2,5° schmolz, folgende Zahlen:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 2,79683, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 2,78275.$$

Magnetische Rotation des Bromoforms:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
15,6°	2,3980	11,616
15,6	2,3998	11,626
16,5	2,4023	11,644
18,4	2,3935	11,616
18,9	2,3980	11,642
19,5	2,3918	11,617
20,5	2,3911	11,611
Mittel 17,9	2,3964	11,626

Vinyltribromid — Bromäthylenbromid.

Dieser durch Einwirkung von Brom auf Vinylbromid erhaltene Körper siedete bei 188,5°—189,5° corr.

Die von Anschütz²⁾ angegebene Dichte desselben wurde der Berechnung der Resultate zu Grunde gelegt:

¹⁾ Chem. Soc. Journ. **37**, 141.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **221**, 183.

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 577

$$d_{17,5^0}^{17,5^0} = 2,62027, \quad d_{21,5^0}^{21,5^0} = 2,61418.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
12,0°	2,2902	12,924
12,0	2,2844	12,891
12,0	2,2799	12,860
11,4	2,2878	12,906
11,4	2,2862	12,897
11,4	2,2886	12,910
11,4	2,2854	12,893
Mittel 11,7	2,2861	12,897

Allyltribromid — Tribromhydrin.

Von Kahlbaum bezogen, wurde diese Verbindung während des Winters durch Erstarrenlassen und Abpressen der krystallinischen Masse gereinigt. Letztere wurde geschmolzen, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und filtrirt. Specifisches Gewicht:

$$d_{15^0}^{15^0} = 2,41344, \quad d_{25^0}^{25^0} = 2,39856.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,0°	2,1837	14,108
13,0	2,1768	14,064
13,0	2,1778	14,070
22,75	2,1618	14,050
23,25	2,1608	14,046
Mittel 17,0	2,1721	14,068

Bromäthylenchlorid.

Zur Gewinnung desselben wurde Vinylbromid in Chloroform, durch welches ein Chlorstrom ging, langsam einfließen gelassen. So bereitet, siedete dieser mehrere Mal fractionirte Körper bei 139°—140°. Specifisches Gewicht desselben:

$$d_{15^0}^{15^0} = 1,86850, \quad d_{25^0}^{25^0} = 1,85420.$$

578 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Magnetische Rotation des Bromäthylenchlorids:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
21,6°	2,0572	11,101
21,6	2,0562	10,995
21,6	2,0548	10,988
Mittel 21,6	2,0561	10,995

Ungesättigte Verbindungen.

Allylalkohol.

Mittelst wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer, sowie mit Kalk getrocknet, siedete der Allylalkohol bei 96,8° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,85778, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,85067.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
23,0°	1,2282	4,645
24,0	1,2275	4,646
13,0	1,2499	4,690
13,0	1,2496	4,688
13,0	1,2525	4,699
17,9	1,2463	4,693
17,9	1,2451	4,688
17,7	1,2448	4,686
21,5	1,2424	4,692
21,5	1,2430	4,695
Mittel 18,3	1,2229	4,682

α-Crotonsaures Aethyl.

Die zur Bereitung dieses Aethers benutzte Säure (von Kahlbaum bezogen) war die α-Säure und schmolz bei 72°: sie wurde mittelst Alkohol und Salzsäure ätherificirt. Der Aether siedete bei 138°—140° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,92650, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,91846.$$

Magnetische Rotation des Crotonsäureäthers:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,5°	1,0998	7,567
23,5	1,1034	7,601
24,0	1,1030	7,599
25,5	1,1052	7,624
25,0	1,1009	7,591
25,0	1,0980	7,571
25,5	1,0970	7,568
Mittel 24,4	1,1010	7,589

Oelsaures Aethyl.

Die zur Darstellung desselben verwendete Säure (von Kahlbaum bezogen) wurde mittelst Alkohol und Salzsäure ätherificirt. Das mit Wasser gewaschene, in Aether gelöste und über wasserfreiem kohlensaurem Kali getrocknete Produkt wurde, nach Abdestilliren des Aethers, mehrere Male unter vermindertem Drucke fractionirt. Das zur Untersuchung verwendete Präparat siedete bei 306°—308° (nur die Hälfte des Fadens im Dampf) unter 307 Mm. Druck. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,87589, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,87041.$$

Unter gleichem Drucke und mit dem Thermometer in der gleichen Stellung wurde das Oel nochmals destillirt. Der Haupttheil siedete dann bei 304,75°—307,25° und ergab:

$$d_{15^0}^{15^0} = 0,87525, \quad d_{25^0}^{25^0} = 0,86991.$$

Der sehr geringe Unterschied zwischen den specifischen Gewichten zeigt, dass das Produkt rein genug war.

Magnetische Rotation des Oelsäureäthers:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
13,8°	1,1162	21,950
13,7	1,1135	21,886
14,4	1,1149	21,931
14,6	1,1137	21,910
17,8	1,1108	21,888
17,8	1,1103	21,888
Mittel 15,0	1,1148	21,909

Allylmalonsaures Aethyl.

Nach der Methode Conrad's dargestellt, siedete derselbe bei 222°—223° corr. Daraus wurde dann die Säure

580 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

gewonnen, vermittelst des Calciumsalzes gereinigt, die freie Säure umkrystallisirt und dann wieder in ihren Aether übergeführt. So erhalten, siedete letzterer unter 330 Mm. Druck bei 193,5°—195,5° (Faden im Dampf).

Specif. Gewicht desselben: $d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 1,01397$, $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 1,00620$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
14,1°	1,0298	11,277
14,1	1,0284	11,261
14,1	1,0281	11,258
13,0	1,0342	11,315
13,6	1,0310	11,285
13,6	1,0313	11,289
Mittel 13,7	1,0305	11,281

Diallylmalonsaures Aethyl.

Dieser Körper wurde nach Conrad's Methode dargestellt und unter vermindertem Drucke fractionirt: bei 225 Mm. Druck siedete er zwischen 201° und 204° (Faden im Dampf).

Specif. Gewicht desselben: $d \frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,99997$, $d \frac{25^\circ}{25^\circ} = 0,99801$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

<i>t</i>	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
22,0°	1,1237	15,052
22,0	1,1170	14,966
22,0	1,1178	14,977
Mittel 22,0	1,1195	14,998

Da das zu dieser Bestimmung verwendete Produkt in der oben beschriebenen Weise nicht gereinigt worden war, so wurde der Aether zu dem Zwecke mit alkoholischem Kali verseift, der nach Abdampfen des Alkohols bleibende Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure neutralisirt. Durch Zusatz von Chlorcalcium entstand eine Fällung von diallylmalonsaurem Calcium.¹⁾ Mit starker Salzsäure behan-

¹⁾ Die Angabe Conrad's, dass unter diesen Bedingungen das diallylmalonsaure Calcium nicht gefällt wird, beruht darauf, dass die von ihm angewandten Lösungen nicht concentrirt genug waren.

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 581

delt, lieferte letzteres einen krystallinischen Brei der Diallylmalonsäure, welche aus wenig siedendem Wasser in schönen, langen, dicken Prismen krystallisirte. Die Säure ist in kaltem Wasser nur mässig löslich und schmilzt bei 134°.

Zur Aetherificirung der Säure wurde sie in Alkohol gelöst, mit Salzsäure gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Auf diese Weise gelang es nicht, den gesuchten Aether darzustellen, denn das entstandene Oel wurde von Sodälösung aufgenommen; wahrscheinlich hat sich der saure Aether gebildet.

Allylacetessigäther.

In der gewöhnlichen Weise aus Acetessigäther dargestellt, siedete derselbe bei 213°—214° corr. unter 720 Mm. Druck.

Specif. Gewicht: $d_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 0,99272$, $d_{\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}} = 0,98542$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
11,0°	1,0942	10,379
11,0	1,0954	10,391
13,2	1,0930	10,384
15,3	1,0918	10,391
15,5	1,0918	10,391
15,5	1,0922	10,395
15,8	1,0867	10,345
Mittel 13,9	1,0922	10,382

Ungesättigte Halogen-Verbindungen.

Bromäthylen — Vinylbromid.

In der gewöhnlichen Weise durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aethylenbromid dargestellt, nach dem Waschen getrocknet, und über Phosphorsäureanhydrid fractionirt, siedete das Bromäthylen bei 16° corr. Die folgende Bestimmung des specif. Gewichts wurde mit einem frisch destillirtem Präparat ausgeführt, weil der Körper sich sehr bald polymerisirt.

$$d_{\frac{9,6^{\circ}}{9,6^{\circ}}} = 1,52504.$$

Andere Bestimmungen waren schon früher in einem gewöhnlichen Sprengel'schen Rohre gemacht worden und

582 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

hatten ein wenig niedrigere Resultate ergeben, wahrscheinlich in Folge eines Verlustes durch Verdampfen. Ich habe aber die aus diesen früheren Bestimmungen berechnete Veränderung der Dichte, nämlich 0,00227 für 1°, bei der Berechnung der Resultate benutzt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation von frisch destillirtem Bromäthylen erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
5,5°	1,6109	6,241
5,5	1,6112	6,242
5,5	1,6114	6,243
8,5	1,5892	6,188
11,0	1,5894	6,208
11,0	1,5868	6,198
Mittel 7,8	1,5998	6,220

Chlorpropylen — Allylchlorid.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Allylalkohol mit Phosphortrichlorür erhitzt. Beim Erwärmen dieses Gemisches auf dem Wasserbade beginnt das Allylchlorid bald überzudestilliren.¹⁾ Das Produkt wurde gewaschen, getrocknet und über Phosphorsäureanhydrid destillirt; es siedete bei 45°—46° corr. und ergab:

$$d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,94366, \quad d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,93228.$$

Magnetische Rotation des Allylchlorids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
26,0°	1,3181	6,017
26,0	1,3111	5,986
26,0	1,3168	6,010
17,6	1,3359	6,036
18,4	1,3362	6,043
14,3	1,3319	5,994
14,3	1,3319	5,994
14,3	1,3303	5,987
Mittel 19,6	1,3265	6,008

¹⁾ Das in der Retorte befindliche Gemisch wird undurchsichtig und färbt sich orange, nach kurzer Zeit scheidet sich ein feines, dem amorphen Phosphor ähnliches Pulver reichlich ab. Nach etwa einer halben Stunde erfolgt unter Gasentwicklung eine heftige Explosion. Dieses Verhalten ist ganz verschieden von dem, welches bei der gleichartigen Darstellung anderer Chloriden beobachtet wird, obwohl auch hier, bei höheren Temperaturen, Phosphorwasserstoff — wahrscheinlich durch die Zersetzung der phosphorigen Säure — gebildet wird.

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 583

Brompropylene: I. Methylvinylbromid $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$.

Nach der Vorschrift Reboul's¹⁾ dargestellt, siedete das Methylvinylbromid bei $59^\circ\text{--}63^\circ$ corr. Reboul giebt den Siedepunkt: $59,5^\circ\text{--}60^\circ$ an. Leider war die erhaltene Menge zu klein, um weiter gereinigt zu werden. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d_{15^\circ}^{15^\circ} = 1,42077, \quad d_{25^\circ}^{25^\circ} = 1,40527.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
$27,5^\circ$	1,5254	7,318
27,5	1,5217	7,299
26,5	1,5221	7,293
22,0	1,5290	7,289
22,0	1,5286	7,289
22,0	1,5253	7,272
22,0	1,5325	7,307
Mittel 24,2	1,5264	7,295

II. Allylbromid: $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

Von Kahlbaum bezogen, wurde es über Phosphorsäureanhydrid fractionirt und siedete bei $70^\circ\text{--}71^\circ$ corr.

Specif. Gewicht: $d_{15^\circ}^{15^\circ} = 1,42532, \quad d_{25^\circ}^{25^\circ} = 1,41057.$

Magnetische Rotation des Allylbromids:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
$17,0^\circ$	1,7413	8,230
17,5	1,7401	8,228
18,2	1,7421	8,247
18,3	1,7439	8,255
19,0	1,7367	8,225
19,0	1,7378	8,230
18,0	1,7321	8,194
13,8	1,7406	8,199
13,8	1,7409	8,201
13,8	1,7417	8,206
Mittel 16,8	1,7398	8,221

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 14, 477.

Jodpropylen — Allyljodid: $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{J}$.

Dieses Jodid wurde durch kurzes Schütteln mit Quecksilber gereinigt, über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und unter vermindertem Drucke fractionirt. Dasselbe ist eine blassgelbe Flüssigkeit, welche unter 330 Mm. Druck bei $70^\circ - 71,5^\circ$ corr. siedete: .

Specif. Gewicht: $d_{15^\circ}^{15^\circ} = 1,82403$, $d_{25^\circ}^{25^\circ} = 1,80776$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation eines frisch destillirten Präparates erhalten:

t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
19,5 ⁰	2,4901	12,793
20,0	2,4874	12,785
20,5	2,4859	12,783
17,5	2,4956	12,799
18,0	2,4933	12,792
18,5	2,4894	12,778
Mittel 19,0	2,4903	12,788

Bemerkungen über die specifischen Gewichte und die specifischen magnetischen Rotationen der untersuchten Körper.

Ehe die molekularen Rotationen der untersuchten Substanzen besprochen werden, ist es von Interesse, die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Dichten und der specifischen Rotationen bei einer bestimmten Temperatur zu betrachten.

Die ausgedehntesten und für diesen Zweck passendsten Reihen von Verbindungen sind die der Fettsäuren und ihrer Aethyläther. In der beigegebenen Tafel V sind die in dem vorhergehenden Theile dieser Abhandlung angegebenen, aber für 20° umgerechneten Resultate graphisch dargestellt. Auf der Abscisse ist die Zahl der in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome angegebenen, während die Ordinaten eine Zahlenscala bilden, welche die Dichten und specifischen Rotationen der betreffenden Verbindungen umfasst.

Man erkennt, dass die Dichten, sowohl der Säuren wie

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 585

auch ihrer Aethyläther, regelmässige Curven bilden und dass die der Aether gekrümmter sind, als die der Säuren.

Sodann schien es von Interesse, zu prüfen, welche Curve einer Reihe entspricht, in welcher das Säureradical constant bleibt, das Alkyl aber variirt. Ein Vergleich wurde daher zwischen den folgenden Körpern gemacht:

Essigsäures	Methyl,
„	„ Aethyl,
„	„ Propyl,
„	„ Octyl,
„	„ Cetyl.

Diese Körper bilden nicht genau die gleiche Curve wie die Aethyläther, sondern eine, welche diese schneidet und ein wenig gekrümmter ist.

Ein ähnlicher Vergleich, bei welchem Säure- und Alkohol-Radicale gleichartig variiren, wurde ebenfalls angestellt. Folgende Verbindungen wurden zu diesem Zwecke gewählt:

Ameisensäures	Methyl,
Essigsäures	Aethyl,
Propionsäures	Propyl,
Oenanthylsäures	Heptyl.

In diesem Falle ist die Curve etwas offener als die der Aethyläther.

Bei der Bestimmung der Dichte von Körpern der homologen Reihen wurde bemerkt, dass sich der Ausdehnungs-Coëfficient um so mehr verringerte, je höher das Molekulargewicht war; und dass diese Abnahme eine regelmässige war. Dies wird aus der auf Taf. V befindlichen kleinen Zeichnung ersichtlich. Diese zeigt der Aenderung-Coëfficient der Fettsäuren und ihrer Aether zwischen 15° und 25° . Hieraus erkennt man, dass die zwei Curven nahezu parallel laufen. Die grösste Abweichung einer gefundenen Zahl von der ihr zugehörigen Curve beträgt nur 0,0003.

Aus dem Vorhergehenden scheint hervorzugehen, dass die Dichten von homologen Körpern in einer ganz bestimmten Weise aufeinander folgen und einer Regel gehorchen. Auch für die Ausdehnungscoëfficienten scheint dies zu gelten. Nach diesen Beobachtungen sollten solche

Bestimmungen mit möglichster Sorgfalt gemacht werden, besonders da sie vielleicht für die Entscheidung der Constitution der Verbindungen werthvoll werden können.

Mit den gegenwärtigen Bestimmungen der Dichten der normalen primären Alkohole kann keine Curve erhalten werden. Dies beruht wahrscheinlich auf ungenügender Reinheit der untersuchten Präparate, da viele dieser Alkohole sehr schwer in genügender Menge zu erhalten sind. Aber mit Aethyl-Alkohol anfangend und diesen mit Propyl-, Butyl- (Linnemann's Bestimmung) und Octyl-Alkohol vergleichend, kann man doch eine sie alle umfassende Curve entwerfen. Heptyl-Alkohol weicht auch nicht weit davon ab; und es ist kaum zu bezweifeln, dass dieser aus Oenanthol dargestellte Alkohol immer noch eine Verunreinigung enthält, da seine Dichte höher als die des Octyl-Alkohols ist, obwohl bei den Alkoholen die Dichte stets mit dem Molekulargewicht wächst.

Der Vergleich der specifischen Gewichte bei einer bestimmten Temperatur wird zuweilen für nutzlos gehalten; aber in einer Reihe homologer Verbindungen sind solche Dichten doch vergleichbar, weil zwischen jedem Glied der Reihe die gleiche Differenz der Zusammensetzung, annähernd die gleiche Differenz des Siedepunktes, und ein sich regelmässig ändernder Ausdehnungscoëfficient vorhanden sind. Auf der Tafel V sind einige, von Elsässer¹⁾ bei deren Siedepunkten bestimmte Dichten von Aethern graphisch dargestellt.

Diese Bemerkungen gelten auch für die specifischen Rotationen, welche, wie aus der Tafel ersichtlich, auch Curven — natürlicherweise in der entgegengesetzten Richtung — bilden. Ameisensäure aber fügt sich in die Curve nicht ein, und bei den Aethern sieht man, dass eine kleine Aenderung der Richtung zwischen Ameisensäureäthyl- und Essigsäureäthyläther statt findet.

Die Regelmässigkeit dieser Curven beweist, dass die bei der Bestimmung der magnetischen Rotation erhaltenen Zahlen, aus denen die specifischen Rotationen berechnet wurden, der Wahrheit sehr nahe kommen, oder mindestens unter einander harmoniren.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 302.

Molekulare Rotation.

Normale Verbindungen.

In der kurzen Mittheilung¹⁾ die ich i. J. 1882 über diesen Gegenstand veröffentlichte, sprach ich, mich auf meine bis dahin erhaltenen Daten stützend, die Vermuthung aus, dass die molekulare magnetische Rotation eines Körpers in einer regelmässigen Weise mit der chemischen Zusammensetzung desselben variirt, und dass für jede Zunahme um CH_2 eine Vermehrung der molekularen Rotation von 1,0—1,2 stattfindet. Da die Reihen der Fettsäuren und ihrer Aether am umfassendsten sind, so sollen sie zuerst besprochen werden.

Bei der Prüfung der durch die sorgfältige Untersuchung dieser Reihen erhaltenen Zahlen war ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass jene Differenz genau 1,0 beträgt und dass die kleinen Abweichungen den Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind. Bei der Bestimmung der Oenanthylsäure und ihrer Aether wurden aber Zahlen erhalten, welche sich mit dieser Annahme nicht vereinigen liessen. Da die Rotation dieser Verbindungen in Folge der leichten Bildung von Wärmeströmungen durch geringe Temperatur-Unterschiede schwer zu messen war, so lag der Gedanke nahe, diesen scheinbaren Widerspruch auf die durch diese Schwierigkeit verursachten Beobachtungsfehler, oder auf in den benutzten Präparaten enthaltene Verunreinigungen zurückzuführen. Die Substanzen wurden daher nochmals gereinigt und fractionirt. Da hierdurch die Resultate nicht geändert wurden, so nahm ich einige andere höhere Säuren und Aether zur Messung. Das Resultat war, dass der Werth für die Zusammensetzungs-differenz von CH_2 grösser als 1,0 ist. Aus einer sehr grossen Anzahl Bestimmungen ist derselbe zu 1,023 ermittelt worden.

Nach Bestimmung dieser Zahl kann man die molekulare Rotation irgend eines Gliedes einer homologen Reihe berechnen, wenn nur die Rotation eines Gliedes gut gemessen worden ist. Nehmen wir als Beispiel die Oenanthylsäure:

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1363.

588 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Wenn wir $1,023 \times 7$ von deren molekularen Rotation wegnehmen, so erhalten wir einen Rest:

Mol. Rotation der Oenanthsäure	7,552
$1,023 \times 7$	7,161
	<hr/> 0,391

Ich schlage vor, diese übrigbleibende Zahl die Reihen-Constante zu nennen und dieselbe mit s zu bezeichnen. So können wir folgende Formel für die Fettsäuren dieser Reihe (bei Propionsäure anfangend) aufstellen:

Mol. Rotation von $C_nH_{2n}O_2 = 0,391 + n(1,023)$.

Im Folgenden sind die gefundenen molekularen Rotation der Säuren der Fettreihe mit den berechneten verglichen:

	Gefunden	Berechnet
Propionsäure.	3,462	3,462
Buttersäure	4,472	4,485
Isobuttersäure oder Dime- thyllessigsäure }	4,479	4,485
Valeriansäure	5,513	5,508
Oenanthsäure	7,552	7,554
Caprylsäure	8,565	8,577
Nonylsäure	9,590	9,600

Für die Aether dieser Säuren ist $s = 0,337$; unten sind die gefundenen mit den berechneten Zahlen verglichen:

	Gefunden	Berechnet
Propionsaures Aethyl . .	5,452	5,452
Buttersaures „ . .	6,477	6,475
Dimethyllessigsaures Aethyl	6,479	6,475
Capronsaures Aethyl . . .	8,509	8,521
Oenanthsaures Aethyl . .	9,541	9,544
Nonylsaures Aethyl . . .	11,571	11,590
Oenanthsaures Heptyl . .	14,655	14,659

Man erkennt hieraus, dass die gefundenen Zahlen sehr gut bei Annahme des Werthes $1,0231$ für die Differenz CH_2 stimmen.

Ameisen- und Essigsäure und ihre Aether gehören nach ihren molekularen Rotationen den homologen Reihen nicht an.

Für die Aether der Essigsäure ist die Reihen-Constante $0,370$; unten sind die gefundenen Zahlen mit den berechneten verglichen:

	Gefunden	Berechnet
Essigsäures Aethyl . . .	4,462	4,462
„ Propyl . . .	5,487	5,485
„ Octyl . . .	10,601	10,600
„ Cetyl . . .	18,772	18,784

Um die erhaltenen Resultate verständlicher zu machen, sind sie graphisch dargestellt worden. In den Tafeln (VI u. VII) und Figuren geben die Abscissen die Anzahl der Kohlenstoffatome der Verbindungen, die Ordinaten die Decimalzahlen der molekularen Rotationen an. Die ganzen Zahlen sind weggelassen dadurch werden die Zahlen bis zur dritten Decimalstelle angezeigt; wollte man die ganzen Zahlen anführen, so würde man zehnmal grössere Figuren wie die beigegebenen brauchen. Um das Nachschlagen nach der Mittheilung selbst zu ersparen sei erwähnt, dass wenn man die molekulare Rotation irgend einer aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindung wissen will, es nur nöthig ist, die ihr entsprechenden Abscissen und Ordinaten zu addiren. Wenn die Rotationen höher sind, wie es bei den Halogen-Verbindungen der Fall ist, so werden die Zahlen in derselben Weise gefunden, nur muss die oben links an der Figur stehende Zahl noch hinzugefügt werden.

Aus Fig. 3 (Taf. VI), welche die Säuren und ihren Aether betrifft, sieht man, wie die molekulare Rotation von der Ameisensäure bis zur Essigsäure, und weiter, wenn schon in kleinerem Maassstabe, zur Propionsäure sinkt, die Linie wird dann gerade und aufsteigend. Dies trifft auch für die Aether zu, welche den Säuren fast parallel laufen: das Sinken vom ersten zum zweiten Glied ist aber etwa ein Viertel geringer, als bei den Säuren. Man erkennt ferner, dass die Acetate eine besondere Linie bilden, die in gleicher Richtung, aber nicht in gleichem Maassstabe von denen der anderen Aether abweicht, wie die Essigsäure von ihren Homologen.

Nachdem wir gefunden haben, dass bei den Fettsäuren und deren Aethern der Unterschied für CH_2 eine constante Grösse ist, und dass die molekularen Rotationen — wie aus den Zahlen ersichtlich — für alle normalen Aether von gleicher Zusammensetzung, welche Aethyl oder höhere

590 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Radicale enthalten, die nämlichen sind, wird es von Interesse sein, zu erfahren, ob dies auch für andere Reihen gilt. Als Beispiel mögen die Paraffine dienen.

In dieser Reihe wurde Heptan aus *Pinus sabiniana* am sorfältigsten untersucht, da dieser Körper in Bezug auf Reinheit der sicherste war. Die Reihenconstante wurde aus den erhaltenen Zahlen zu 0,508 berechnet.

Folgendes ist ein Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen (siehe Fig. 2, Taf. VI):

	Gefunden	Berechnet
Pentan	5,638	5,623
Hexan	6,670	6,646
Heptan	7,669	7,669

Diese Resultate stimmen genügend nahe, wenn man die Schwierigkeit der Reindarstellung des Pentans und Hexans bedenkt; man darf wohl annehmen, dass auch diese Verbindungen derselben Regel folgen, wie die schon besprochenen Säuren und deren Aether.

Das Gleiche findet man auch bei der Reihe der mit Propylalkohol anfangenden normalen Alkohole. In diesem Falle ist die Reihen-Constante 0,699. Die folgenden Resultate wurden gefunden (siehe Fig. 1, Taf. VI):

	Gefunden	Berechnet
Propylalkohol	3,768	3,768
Heptylalkohol	7,850	7,860
Octylalkohol	8,880	8,883

Die Aldehyde (mit Propylaldehyd anfangend) scheinen auch derselben Gesetzmässigkeit zu folgen. (Siehe Fig. 2). Die Reihen-Constante beträgt 0,263:

	Gefunden	Berechnet
Propylaldehyd	3,332	3,332
Oenanthol	7,422	7,424

In der Bernsteinsäure-Reihe erhalten wir die folgenden Zahlen. (Siehe Fig. 7, Taf. VI). Die Reihen-Constante ist = 0,196:

	Gefunden	Berechnet
Aethyl-Succinat	8,380	8,380
„ Suberat	12,461	12,472
„ Sebat	14,496	14,518

Die einbasischen ungesättigten Säuren scheinen ebenfalls dieser Gesetzmässigkeit unterworfen zu sein. Nur zwei sind untersucht worden, aber diese liegen ziemlich weit aus einander, so dass die Resultate, zur Bestätigung des Werthes von CH_2 wichtig sind. Die Reihenconstante beträgt 1,451:

	Gefunden	Berechnet
Aethyl-Crotonat	7,589	7,589
„ Oleat . . , . .	21,909	21,897

Die Chloride, Bromide und Jodide der normalen Alkyle geben auch ähnliche Resultate wenn man mit den Propyl-Verbindungen anfängt. Die Reihen-Constanten sind für die

Bromide	$s = 1,988$
Chloride	$s = 3,816$
Jodide	$s = 8,011$

Da die höheren Glieder dieser Reihen schwer rein zu erhalten sind, so stimmen die Zahlen nicht ganz so nahe mit einander überein, als in den früheren Fällen.

	Gefunden	Berechnet
Propyl-Chlorid . . , . .	5,056	5,056
Octyl „	10,128	10,173
Propyl-Bromid	6,885	6,885
Octyl „	12,025	12,000
Propyl-Jodid ,	11,080	11,080
Octyl „	16,197	16,196

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff durch Methyl in normalen homologen Verbindungen.

Isoparaffine.

Diese können als normale Paraffine, in welchen ein Atom Wasserstoff des Aethyls: $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ durch Methyl ersetzt ist, angesehen werden. Z. B.:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
Butan	Methylbutan oder Isopentan
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
Pentan	Methylpentan oder Isohexan.

592 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Der Einfluss des Methyls auf die molekulare Rotation ist sehr auffallend; denn letztere wird dadurch bedeutend mehr erhöht, als durch die Einführung der CH_2 -Gruppe, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist. Die Reihen-Constante der Isoparaffine ist 0,631. (Siehe Fig. 2):

Isopentan	5,750	} 0,112	} Diff. für CH_2 1,019
Pentan	5,638		
Isohexan	6,769		
Hexan	6,670		

Demnach ist die der Zunahme von CH_2 zwischen den zwei Isoverbindungen entsprechende Differenz eigentlich mit der in den anderen Reihen gefundenen identisch.

Isoalkohole.

Die zwischen den normalen und Iso-Alkoholen gefundenen Differenzen sind folgende (siehe Fig. 1):

Isobutylalkohol	4,936	} 0,145	} Diff. für CH_2 1,023
Butylalkohol, berechn.	4,791		
Isoamylalkohol (inaktiv)	5,959		
Amylalkohol (normal) berechn.	5,814		

Die Reihen-Constante ist für diese = 0,844. Die Zunahme der Rotation gegenüber den normalen Körpern ist hier etwas grösser, als bei den Isoparaffinen. Auch hier ist der zwischen den zwei Isoalkoholen beobachtete Unterschied für CH_2 genau derselbe, wie bei den anderen Reihen.

Isoamyläther, welcher zweimal Isoamyl enthält, zeigt, wie zu erwarten, ungefähr die doppelte Differenz wie der Alkohol:

Isoamyl oxyd	11,168	} 0,288 = 0,144 \times 2
Normales Amyloxyd, berechn.	10,880	

Die für das normale Amyloxyd berechnete Zahl ergibt sich aus der Annahme, dass die Reihen-Constante des normalen Amyloxyds in demselben Verhältnisse zu der des normalen Amylalkohols steht, als die des Aethyloxyds zu der des Aethylalkohols. (Siehe Fig. 1).

Isosäuren und deren Aether.

Folgende Substanzen sind untersucht worden:

Isovaleriansäure	5,635	}	0,122
Normale Valeriansäure	5,513		
Aethyl-Isovalerat	7,615	}	0,117
„ -Valerat (normales) berechn.	7,498		
„ -Isopropylmalonat	10,482	}	0,115
„ -Propylmalonat (normales)	10,367		
Isobutyl Acetat	6,623	}	0,115
Norm. Butyl Acetat (berechn.)	6,508		
Isobutyl Succinat	12,707	}	0,235 = 0,117 × 2
Norm. Butyl Succinat (berechn.)	12,472		

(Siehe Fig. 3 und 7, Taf. VI).

Aldehyde.

Von den Aldehyden kann nur ein einziges Beispiel gegeben werden. (Siehe Fig. 2).

Isovaleraldehyd	5,487	}	0,111
Norm. Valeraldehyd (berechn.)	5,376		

Die mitgetheilten Resultate beweisen, dass die Zunahme der molekularen Rotation in Folge Eintritt eines Methyls und Bildung einer Isoverbindung grösser ist, als die durch die gewöhnliche Zunahme von CH_2 hervorgerufene, und zwar ist dieselbe durch folgende Zahlen ausdrückbar:

	Mittel	
Isoalkohole	0,144	} Mittel = 0,112
Iso-oxyde	0,144	
Isosäuren	0,113	
Aether dieser	0,117	
Isoaldehyde	0,111	
Isoparaffine	0,105	

Bei den Isoalkoholen und Iso-oxyden ist diese Differenz offenbar grösser, als bei den anderen Verbindungen. Die geringen Unterschiede der bei den vier letzten Reihen gefundenen Zahlen rühren wahrscheinlich von Beobachtungsfehlern her, ihr Mittel: 0,112 ist vermuthlich auf alle anwendbar.

Die Vergleichung einer Isosäure (die Isobuttersäure), deren Aether und Aldehyde mit den entsprechenden Normalverbindungen, ist übergangen worden. Diese Verbindungen

594 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

ergaben Zahlen, die beinahe genau mit den entsprechenden normalen Verbindungen übereinstimmen. (Siehe Fig. 2 u. 3):

Isobuttersäure	4,479
Normale Buttersäure	4,472
Aethyl-Isobutyrat	6,479
Aethyl-Butyrat (normales)	6,477
Isobutaldehyd	4,321
Normales Butaldehyd (berechn.) .	4,353

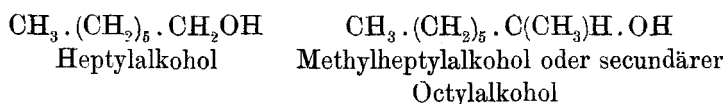
Im Betreff dieser Verbindungen müssen mehrere Punkte berücksichtigt werden, wie z. B. der Einfluss des Carboxyls auf die damit verbundenen Complexe, und die Frage, wo eine homologe Reihe eigentlich anfängt. Der zweite Punkt möge gleich besprochen werden. Nach den erhaltenen Zahlen scheint es, dass ein Körper, um das erste Glied einer homologen Reihe zu sein, den Complex CH_3 enthalten müsse, denn durch die Bildung weiterer solcher Gruppen entstehen die homologen Reihen. Propionsäure sollte demnach als erstes Glied der homologen Fettsäure-Reihe angesehen werden. Weder Ameisensäure noch Essigsäure enthalten den Complex CH_3 und bekanntlich besitzen sie Eigenschaften, die denen der anderen Fettsäuren gar nicht vergleichbar sind. Wie schon erwähnt, weist die magnetische Rotation dieser Verbindungen auf ähnliche Unterschiede hin.

In obigen drei Verbindungen haben wir Körper, welche den Complex CH_3 nichtenthalten und daher der eigentlichen homologen Reihe der Iso-Verbindungen nicht angehören. Sobald sie aber durch Einführung einer CH_2 -Gruppe in die Valerian-Verbindungen übergeführt werden, verhalten sie sich wie wahre Iso-Körper. Die in Fig. 2 und 3, die Isobuttersäure- und Isovaleriansäure-Derivaten verbindenden, punktierten Linien sind bestimmt auf diese Thatsache aufmerksam zu machen.

Ersatz von Wasserstoff in normalen Körpern unter Bildung secundärer Verbindungen.

Der Ersatz findet in dem mit dem Hydroxyl oder anderen negativen Radicalen verbundenen Atomcomplexe statt, z. B.:

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 595



Der secundäre Octylalkohol ist die einzige Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindung, welche ich in dieser Hinsicht untersucht habe. Die hierher gehörigen Halogen-Verbindungen werden später besprochen werden.

Secundärer Octylalkohol	9,004	}	0,124
Normaler Octylalkohol	8,880		

Diese Differenz weicht von der für Isoalkohole ermittelten nur um 0,023 ab; eine Abweichung, die leicht von Beobachtungsfehlern herrühren mag.

Isopropylalkohol ist auch eine secundäre Verbindung, wird aber, aus den oben angeführten Gründen, nicht als ein Glied einer homologen Reihe betrachtet. Die Rotation ist auffallend hoch.

Isopropylalkohol	4,019	}	0,251
Normaler Propylalkohol	3,768		

Nach den bisherigen Versuchen übt die Einführung des Methyls in primäre Verbindungen fast gleichen Einfluss aus, einerlei ob hierbei Iso- oder secundäre Verbindungen entstehen. (Siehe Fig. 1 und 3).

Ersatz des Wasserstoffs in Aldehyden durch Methyl unter Bildung von Ketonen.

Aceton und Methylpropylketon bilden zwei Fälle, welche untersucht worden sind. Da das Acetaldehyd, mit dem das Aceton zu vergleichen ist, kein wahres Homologes hat, so ist es nöthig, 1,023 zu dessen Rotation zu addiren, um die Zunahme des CH_3 in Rechnung zu bringen.

Aceton	3,514	}	0,106
Aethylaldehyd + 1,023 =	3,408		
Methylpropylketon	5,499	}	0,123
Valeraldehyd (berechn)	5,376		

Man erkennt, dass das Methylpropylketon eigentlich dieselbe Rotation hat, wie das Isovaleraldehyd. In der That scheint es, dass diese Art der Einführung von Methyl die molekulare Rotation in demselben Maasse erhöht, wie bei der Ueberführung der normalen in die Iso-Aldehyde. (Siehe Fig. 2).

Ersatz des Wasserstoffs im Methylalkohol durch Methyl und Aethyl.

Durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff im Methyl wird Methylalkohol in Aethylalkohol übergeführt, wobei sich die Rotation erhöht:

Aethylalkohol	2,780	} 0,117
Methylalkohol + 1,023	2,663	

Die Rotation des Aethylalkohols ist verhältnissmässig um etwa 0,035 höher als die seines Homologen.

Die Einführung eines zweiten Methyls verursacht die Bildung von secundärem oder Iso-Propylalkohol. Hier finden wir, wie schon erwähnt, eine auffallend grosse Zunahme der Rotation.

Isopropylalkohol (Dimethylcarbinol)	4,019	} 0,216
Aethylalkohol + 1,023	3,803	

Durch die Einführung eines dritten Methyls, Bildung des tertiären Butylalkohols, wird noch eine weitere Zunahme der Rotation hervorgerufen:

Tertiärer Butylalkohol (Trimethylcarbinol)	5,122	} 0,080
Isopropylalkohol + 1,023	5,042	

Der Ersatz von Wasserstoff durch Aethyl kann nur an einem Beispiel erläutert werden. Der untersuchte Körper war Dimethyläthylcarbinol, welches als Aethylisopropylalkohol angesehen werden kann. Dieser Körper hat merkwürdiger Weise eine verhältnissmässig niedrigere Rotation, als der Isopropylalkohol selbst:

Tertiärer Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol)	5,987
Isopropylalkohol + (1,023 × 2)	6,065

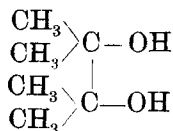
Die Rotation ist fast identisch mit der des Isoamylalkohols, die 5,959 beträgt. Da der Isopropylalkohol eine abnorm hohe Rotation besitzt, so eignet er sich kaum zu Vergleichszwecken, besonders da Dimethylcarbin sich in anderen Verbindungen in einer normaleren Weise verhält. Bis wir aber bessere Auskunft im Betreff des Ersatzes von Wasserstoff in den Radicalen durch Aethyl besitzen, kann nur wenig aus diesem einzigen Falle gefolgert werden.

Alle diese Derivate des Methylalkohols stehen allein und sind hauptsächlich von Interesse, wenn sie unter einander verglichen werden. Sie bestätigen aber doch, was schon in

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 597

anderen Fällen beobachtet wurde, dass der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl die molekulare Rotation erhöht. (Siehe Fig. 1).

Es giebt noch einen Fall des Ersatzes von Wasserstoff durch Methyl, der hier erwähnt werden mag, nämlich im Aethylenalkohol oder Glycol. Das Substitutionsprodukt ist Pinakon oder Tetramethylglycol



		Diff. für Ersatz durch $\text{CH}_3 \times 4$
Pinakon	7,245	} 0,210
Glycol (2,943) + (1,023 \times 4)	7,035	

Hier ist die Zunahme der Rotation bedeutend grösser als die für die Zusammensetzungsdifferenz gewöhnliche; dieser Ueberschuss ist doch bei weitem nicht viermal so gross, wie der beim Ersatz des einen Wasserstoffatoms in den gewöhnlichen Alkoholen. Aus der Untersuchung der Mono-, Di- und Trimethylderivate des Aethylenbromids erkennt man aber, dass der Einfluss dieses Ersatzes successiv kleiner wird; graphisch dargestellt, geben die Resultate eine gekrümmte Linie. Es ist wohl möglich, dass die Einführung des ersten Methyls in das Glycol mindestens beinahe eben so grossen Einfluss haben wird, wie es bei den einwerthigen Alkoholen der Fall ist.

Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs durch Methyl, Aethyl und andere normale Alkyle.

I. Aethyläther von Säuren.

Durch Ueberführung einer Säure in ihre Aether wird die magnetische Rotation erniedrigt.

Ameisensäure (1,671) + (1,023 \times 2)	3,717	} 0,153
Ameisensaures Aethyl	3,564	
Essigsäure (2,525) + (1,023 \times 2) . .	4,571	} 0,109
Essigsaures Aethyl	4,462	

Wenn wir die Säuren und Aether der homologen Säuren vergleichen, so erhalten wir für:

Propionsäure (3,462) + (1,023 \times 2) . .	5,508	} 0,056
Propionsaures Aethyl	5,452	

Diese letzte Zahl 0,056 scheint eine constante, zwischen den Reihen der Säuren und denen ihrer Aether bestehende Differenz zu sein.

II. Andere, die normalen Alkyle enthaltende Aether.

Obwohl das Aethyl wahrscheinlich nicht ein wahres Glied der homologen Reihe ist, so übt dasselbe doch auf die magnetische Rotation in der Mehrzahl der Fälle einen normalen Einfluss aus. Aethylalkohol, bei welchem der Einfluss circa 0,035 höher ist als er sein sollte, bildet die Hauptaussnahme. Dies ist auch bei der Reihe der Fettsäureäther der Fall, so dass — aus einem Vergleich des Propylacetats mit dem Aethylacetat zu schliessen — mit Ausnahme der Methyläther, alle die normalen Alkyle enthaltenden Säureäther dieselbe Reihen-Constante zu haben scheinen, und daher ihre Rotation durch dieselbe Formel¹⁾ ausgedrückt werden kann. (Siehe Fig. 3).

III. Methyläther.

Der Ersatz vom Hydroxyl-Wasserstoff einer Säure durch Methyl verursacht eine weit grössere Abnahme der magnetischen Rotation, als die Substitution durch Aethyl.

Nochmals die Säuren, die keine Homologen besitzen, als Beispiele nehmend, haben wir:

Ameisensäure (1,671) + 1,023	2,694	} 0,199
Ameisensaures Methyl	2,495	
Essigsäure (2,525) + 1,023	3,548	} 0,186
Essigsaures Methyl	3,362	

In Fig. 3 sind Linien für die Methyläther denen der Aethyläther parallel gezogen worden. Man wird aber bemerken, dass die für ameisensaures und essigsaures Methyl gefundenen Resultate mit diesen Linien nicht genau zusam-

¹⁾ Nachdem dieses geschrieben, sind Bestimmungen der magnetischen Rotation des Propylpropionats und Propylformiats ausgeführt und dieser Mittheilung hinzugefügt worden. Man bemerkt, dass diese Körper wirklich niedrigere Zahlen ergeben, als die entsprechenden Aethyläther. Es ist daher wahrscheinlich, dass die in Fig. 3 für Propyl- und höhere Alkyläther angegebene Linie etwa 0,02 bis 0,03 niedriger sein sollte, als die der Aethyläther.

menfallen. Der Unterschied ist so klein, dass er von den Beobachtungsfehlern herrühren mag. Da aber die Methyläther viel mehr als die Aethyläther von den Säuren abweichen, so ist es auch möglich, dass die zwei in Frage stehenden Aether sich den Aethyläthern doch nicht genau parallel verhalten.

Buttersäure (4,472) + 1,023	5,495	} 0,108
Buttersaures Methyl	5,387	

Diese Differenz würde ohne Zweifel auch für die anderen Methyläther der Fettsäuren gefunden werden. Die Reihen-Constante beträgt für dieselben 0,273.

Die weitere Betrachtung der Methylester muss im Zusammenhange mit den Aethylestern geschehen, weil sie sich auf die Ester der Oxalsäurereihe bezieht. Hier sind die Säuren selbst feste Körper und konnten daher nicht untersucht werden. Man wird bemerken, dass die Reihen-Constante der Methylester um 0,052 niedriger ist, als die der Aethylester.

Da die Säuren der Oxalsäurereihe zweierthig sind, so ist zu erwarten, dass der Ersatz der zwei Hydroxyl-Wasserstoffatome durch Alkyle eine circa zweifach so grosse Differenz der magnetischen Rotation hervorrufen werde, als bei den einwerthigen Säuren.

Folgende vergleichbare Verbindungen sind untersucht worden. (Siehe Fig. 7).

Malonsaures Aethyl	7,410	} 0,084
„ „ Methyl (5,280) + (1,023 × 2)	7,326	
Bernsteinsaures Aethyl	8,380	} 0,103
„ „ Methyl (6,231) + (1,023 × 2)	8,277	

Mittel 0,094 = 0,047 × 2

Hieraus folgt, dass die Einführung zweier Methyle an Stelle der Hydroxyl-Wasserstoffatome der zweierthigen Säuren in der That die magnetische Rotation fast zweimal so weit herabdrückt, als die Einführung des einen Methyls in den Fettsäuren. Wahrscheinlich ist die etwas niedrigere Zahl, die erhalten wurde, nicht zufällig, vielmehr wird das zweite Methyl einen etwas kleineren Einfluss ausüben, als das erste.

IV. Oxyde (Aether).

Der Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs der Alkohole durch Alkyle, scheint demselben Gesetz zu folgen, wie der bei den Säuren.

$$\begin{array}{rcl} \text{Aethylalkohol (2,780) + (1,023 \times 2)} & 4,826 & \} \\ \text{Aethyläther} & 4,777 & \} \quad 0,049 \end{array}$$

Diese Zahl weicht nur um 0,007 von der bei den Fettsäureäthern gefundenen Differenz ab. (Siehe Fig. 1).

Einfluss des Carboxyls auf die magnetische
Rotation der Verbindungen.

Die Rotation dieses Complexes (COOH) ist offenbar gross, doch übt sie merkwürdigerweise einen verringernden Einfluss auf die magnetische Rotation mit ihr verbundener Alkyle aus. So sinkt — wenn man natürlich dem Unterschiede der Zusammensetzung Rechnung trägt — die Rotation der Ameisensäure um 0,169 in Folge des Ersatzes von deren Wasserstoffatom durch Methyl bei der Bildung der Essigsäure und nochmals um 0,086 durch die weitere Einführung von Methyl zur Bildung von Propionsäure. Der Einfluss ist kleiner, wenn der Wasserstoff des CO.OH durch Aethyl ersetzt wird, die Differenz zwischen der Rotation des Ameisensäureäthers und der des Essigsäureäthers beträgt nur 0,125; die weitere Abnahme für Propionsäureäther nur 0,033. (Siehe Fig. 3).

Die molekulare Rotation des Oxalsäureäthers lässt erkennen, dass die Differenzen hier etwa zweimal so gross sind als bei den einbasischen Säuren. Zwischen Aethyloxalat und Aethylmalonat beobachtet man z. B. eine Abnahme der Reihen-Constante von 0,269, welche der doppelten, zwischen Aethylformiat und Aethylacetat stattfindenden Abnahme entspricht, und zwischen Aethylmalonat und Aethylsuccinat ist eine weitere Abnahme von 0,053, die ein wenig kleiner ist, als die doppelte Differenz zwischen Aethylacetat und Aethylpropionat.

Der Einfluss des Carboxyls ist sehr merkwürdig, da er dem der Halogene und des Hydroxyls, welche die Reihen-

Constante erhöhen, entgegengesetzt ist. Bei den Aethern der zweibasischen Säuren scheint diese Gruppe ihren Einfluss viel weiter hinauf geltend zu machen, als bei den einbasischen Säuren, insofern die successive Einführung von Methyl, Aethyl oder anderer Alkyle in das Methylen des Malonsäureäthers oder in das Aethylen des Bernsteinsäureäthers die relative Rotation continuirlich herabdrückt. Dies ist in Fig. 7 (Taf. VI) graphisch dargestellt, woraus man erkennt, dass die Einführung von Methyl in Succinsäureäther zur Bildung des Brenzweinsäureäthers die Reihen-Constante oder die relative Rotation um 0,056 verringert.

Dieser eigenthümlichen Eigenschaft des Carboxyls, die Rotation der Alkyle, besonders der mit demselben in unmittelbarer Verbindung stehenden, herabzudrücken, ist wahrscheinlich die niedrige Rotation der Isobuttersäure und ihrer Derivate zuzuschreiben.

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff durch Hydroxyl.

Die Alkohole in ihrem Verhältniss zu den Paraffinen kommen zuerst in Betracht; Heptan und Heptylalkohol, sowie Isopentan und Isoamylalkohol seien als Beispiele gewählt:

Heptylalkohol	7,850	}	0,181
Heptan	7,669		
Isoamylalkohol (inaktiv)	5,959	}	0,209
Isopentan	5,750		

Für weitere Vergleiche müssen die berechneten Werthe der Paraffine benutzt werden:

Propylalkohol	3,768	}	0,191
Pentan (berechn.)	3,577		

Das Mittel dieser drei Zahlen ist 0,194. Zwei weitere Beispiele bieten das Glycol und Glycerin dar:

Glycol	2,943	}	0,889 = 0,194 × 2
Aethan (berechn.)	2,554		
Glycerin	4,111	}	0,534 = 0,178 × 3
Propan (berechn.)	3,577		

Diese Zahlen beweisen, dass der Einfluss des Hydroxyls auf die molekulare Rotation mit der successiven Einführung

desselben stetig abnimmt. Dies geht auch daraus hervor, dass durch Abziehen des Werthes für Aethylalkohol von dem für das Glycol nur 0,163 für den Einfluss des zweiten Hydroxyls resultirt, gegen 0,226 für das erste. Da aber der Aethylalkohol in seiner Rotation etwas abnorm ist, so muss noch ein anderer Vergleich angestellt werden. Wie erwähnt, beträgt die den Einfluss der Einführung des ersten Hydroxyls in die Paraffine ausdrückende Mittelzahl: 0,194. Wenn man diese Zahl von dem aus dem Vergleich des Propans mit dem Glycerin gewonnenen Werthe für drei Hydroxyle abzieht, so erhält man 0,340 für den Einfluss des zweiten und des dritten Hydroxyls.

Der Einfluss der Ersetzung des Wasserstoffs der Aldehyde durch Hydroxyl zur Bildung der Säuren wird aus dem folgenden Vergleiche ersichtlich:

Essigsäure	2,525	}	0,140
Aethylaldehyd	2,385		
Propionsäure	3,462	}	0,130
Propionaldehyd	3,332		
Isovaleriansäure	5,635	}	0,148
Isovaleraldehyd	5,487		
Oenanthylsäure	7,552	}	0,130
Oenanthol	7,422		
<hr/>			
	Mittel		0,137

Man erkennt daraus, dass sowohl bei den Paraffinen wie bei den Aldehyden die Einführung eines Hydroxyls an der Stelle eines Wasserstoffatoms die molekulare Rotation erhöht. In dem letzteren Fall ist der Einfluss etwas kleiner als in dem ersten, ein Resultat, welches aller Wahrscheinlichkeit nach dem Vorhandensein von CO in der Verbindung zuzuschreiben ist. (Siehe Fig. 11, Taf. VII).

Einfluss des Sauerstoffs auf die magnetische Rotation der Verbindungen.

Der Einfluss des Ersatzes von 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff kann durch den Vergleich eines Aldehydes mit einem Paraffine erkannt werden:

Heptan	7,669	}	0,247
Oenanthol	7,422		

Hier zeigt sich eine bedeutende Verringerung, ein Resultat, welches anscheinend dem bei der Einführung des Sauerstoffs zur Bildung von Hydroxyl erhaltenen entgegengesetzt ist. Wir müssen aber den Werth der zwei weggenommenen Wasserstoffatome (s. w. u.) in Betracht ziehen; wir werden dann sehen, dass der zwei Wasserstoffatome an demselben Kohlenstoffatome ersetzende Sauerstoff fast den doppelten Einfluss ausübt, im Vergleich mit dem zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff verbundenen At. Sauerstoff.

Ersatz des Wasserstoffs durch Acetyl.

Zwei Acetylderivate, der Acetessigäther und der Acet-succinsäureäther, sind untersucht und mit den nicht-acetylierten Verbindungen verglichen worden:

Aethyl Acetoacetat	6,501	} 2,039
„ Acetat	4,462	
„ Acetsuccinat	10,343	} 1,963
„ Succinat	8,380	

Dieser Zuwachs ist etwas geringer als einer Zunahme von $\text{CH}_2 \times 2 = 2,046$ entspricht, obwohl das Acetyl Methyl enthält, ein Resultat, das ohne Zweifel dem Vorhandensein von Carbonyl: CO in dem Acetyl zugeschrieben werden muss.

Man sieht, dass der Einfluss des Acetyls um 0,07 kleiner ist bei dem Acetosuccinat als bei dem Acetessigäther. Bis diese Körper eingehender untersucht worden sind, wäre es gewagt zu sagen, ob dieser Unterschied zufällig oder grösser ist, als er sein sollte. Das letzte wird für das wahrscheinlichste gehalten.

U n g e s ä t t i g t e V e r b i n d u n g e n .

I. Gesättigte Verbindungen — 2H.

Der einzige bis jetzt untersuchte Kohlenwasserstoff dieser Reihe ist das Amylen (Trimethyäthylen); die molekulare Rotation wurde = 6,121 gefunden.

Wenn wir annehmen, dass die Rotation der normalen Olefine in demselben Grade von der der Paraffine abweicht, wie die des Allylalkohols von der Rotation des Propyl-

604 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

alkohols, so wird die des normalen Amylens 6,541 sein. Das Vorhandensein der Methyle würde also in diesem Falle die Rotation erniedrigen anstatt erhöhen. Dies wäre sehr merkwürdig; ehe jedoch andere Olefine untersucht worden sind, können wir keine sicheren Schlüsse daraus ziehen.

Die Differenz der magnetischen Rotation gesättigter und ungesättigter Verbindungen ergibt sich aus den folgenden Beispielen:

Aethyl Crotonat (oder Methylakrylat)	7,589	}	1,112
„ Butyrat	6,477		
„ Oleat	21,909	}	1,112
„ Stearat (berechn.)	20,797		
„ Allylmalonat	11,281	}	0,914
„ Propylmalonat	10,367		
Allylalkohol	4,682	}	0,914
Propylalkohol	3,768		

Diese Differenzen der Rotation lassen erkennen, ob ein Körper ein gesättigter wäre oder nicht. Man wird sehen, dass die einbasischen Säuren einen etwas grösseren Unterschied aufweisen, als der Allylalkohol und Allylmalonsäureäther. Die Halogen-Derivate sind weiter unten besprochen. (Siehe Fig. 6, Taf. VI).

II. Gesättigte Verbindungen — 4H.

Ein Beispiel dieser Art ist untersucht worden, aber die Reinheit des verwendeten Präparats war nicht ganz sicher:

Aethyl Diallylmalonat	14,998	}	0,648
Aethyl Allylmalonat (11,281) + (1,023 × 3)	14,350		

Es ist nicht zweifelhaft, dass Körper dieser Natur bedeutend grössere Rotationen besitzen als die der oben besprochenen Gruppe I.

Halogen enthaltende Verbindungen.

I. Chloride der normalen Alkyle.

Der Einfluss des Chlors besteht in der Erhöhung der magnetischen Rotation der dasselbe enthaltenden Körper.

Folgende normale Verbindungen sind untersucht worden:

Aethylchlorid	4,039
Propylchlorid	5,056
Octylchlorid	10,128

Das Aethylchlorid konnte wegen seiner niedrigen Siedetemperatur nicht so genau untersucht werden, wie zu wünschen gewesen wäre.

Die Rotation der Chloride ist circa 1,480 höher als die der entsprechenden Paraffine: die Reihen-Constante ist 1,988 gegen 0,508 für die Paraffine. (Siehe Fig. 10, Taf. VII).

II. Bromide der normalen Alkyle.

Diese Verbindungen haben stärkere Rotationen als die Chloride. Folgende Werthe wurden erhalten:

Methylbromid	4,644
Aethylbromid	5,851
Propylbromid	6,885
Octylbromid	12,025

Neue Bestimmungen des Methylbromids sind wünschenswerth. Die Rotation dieser Reihe ist um 3,308 höher, als die der entsprechenden Paraffine: die Reihen-Constante beträgt 3,816. (Siehe Fig. 9, Taf. VII).

III. Jodide der normalen Alkyle.

Die Rotationen dieser Körper sind sehr gross:

Methyljodid	9,009
Aethyljodid	10,075
Propyljodid	11,080
Octyljodid	16,197

Die Reihen-Constante ist 8,011, also 7,503 höher als die der Paraffine. Man erkennt, dass die Rotation des Jodäthyls im Verhältniss ein wenig höher ist, als die des Jodpropyls. Obwohl die Differenz sehr gering ist, so scheint es doch, wenn man die andern Reihen in Betracht zieht, als wenn die Halogen-Derivate des Aethyls streng genommen der homologen Reihe nicht angehören. (Siehe Fig. 8, Taf. VII).

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff der Halogen-Derivate normaler Alkyle durch Methyl.

Hier ist der Einfluss auf die magnetische Rotation dem der früher besprochenen Fälle ähnlich. Im Folgenden ist

606 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

ein Vergleich zwischen den normalen, Iso-, und secundären Verbindungen angestellt:

Chloride.

Isopropylchlorid	5,159	}	0,103
Normales Propylchlorid	5,056		
Isobutylchlorid	6,144	}	0,064
Normales Butylchlorid (berechn.)	6,080		
Isoamylchlorid	7,168	}	0,065
Normales Amylchlorid	7,103		
Secundäres Octylchlorid	10,248	}	0,076
Normales Octylchlorid (berechn.)	10,172		
Mittel			0,077

Reihen-Constante = 2,068.

Bromide.

Isopropylbromid	7,003	}	0,118
Normales Propylbromid	6,885		
Isobutylbromid	8,003	}	0,095
Normales Butylbromid (berechn.)	7,908		
Isoamylbromid	9,042	}	0,111
Normales Amylbromid (berechn.)	8,931		
Mittel			0,108

Reihen-Constante = 3,924.

Jodide.

Isopropyljodid	11,182	}	0,102
Normales Propyljodid	11,080		
Isobutyljodid	12,199	}	0,096
Normales Butyljodid (berechn.)	12,103		
Isoamyljodid	13,200	}	0,074
Normales Amyljodid (berechn.)	13,126		
Secundäres Hexyljodid	14,229	}	0,080
Normales Hexyljodid (berechn.)	14,149		
Mittel			0,088

Reihen-Constante = 8,099.

In diesen Tabellen sind die Halogen-Derivate des Isopropyls mit aufgeführt. Dies ist der Bequemlichkeit wegen geschehen; doch scheint es zweifelhaft, ob sie eigentlich mit den anderen zusammen classificirt werden sollten, da sie das Radical CH_2 nicht enthalten. Man sieht auch, dass die für sie erhaltenen Rotationen ein wenig grösser sind, als die für die anderen Isokörper gefundenen. (Siehe Fig. 8, 9, 10).

Die weitere Einführung des Methyls ist nur in dem Falle der tertiären Chloride und Bromide des Trimethylcarbins untersucht worden. Diese aber verursacht, wie bei den Alkoholen, eine weitere Zunahme der Rotation:

Tertiäres Butylchlorid — Trimethyl-			
carbinolchlorid	6,257	}	0,113
Isobutylchlorid	6,144		
Tertiäres Butylbromid	8,238	}	0,235
Isobutylbromid	8,003		

(Siehe Fig. 9 und 10).

Bei den Alkoholen wurde bemerkt, dass der Propylalkohol sich in einer abnormen Weise verhielt, indem er weit höhere Differenzen der Rotation, als die erwarteten, ergab. Unter den Bromiden finden wir eine gleich grosse Anomalie bei dem Trimethylcarbinbromid. Bei der Betrachtung der für die vorhergehenden Halogenverbindungen erhaltenen Zahlen finden wir, dass die Iso- und secundären Chloride und Jodide nicht ganz so grosse Abweichungen von den normalen zeigen, wie in den schon besprochenen Fällen. Die Bromide aber geben Differenzen, welche grösser sind, als die der Chloride und Jodide, denen der anderen Verbindungen aber fast gleich kommen. (Vergl. Fig. 1, 2, 3, 8, 9, 10).

Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff im Isopropylchlorid durch Aethyl.

Bei der Betrachtung des tertiären Amylalkohols (Dimethyläthylcarbinol) wurde erwähnt, dass die Rotation durch Einführung von Aethyl, statt erhöht zu werden, bis zu der eines secundären oder Iso-Alkohols herabgedrückt wird. Dasselbe findet man bei dem Dimethyläthylcarbinchlorid, dessen Rotation fast die nämliche ist wie die des Isoamylchlorids (Siehe Fig. 10):

Dimethyläthylcarbinychlorid . . .	7,182	}	0,013
Isoamylchlorid	7,168		

608 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation
Chlor-, Brom- und Jod-Substitutionsderivate der
Monocarbonverbindungen.

Chlormethyl, als Gas, konnte nicht untersucht werden:

Kohlenstofftetrachlorid	6,582	}	1,023
Chloroform	5,559		
Methylenchlorid	4,313	}	1,246

Aus diesen Werthen erkennt man, dass, mit Methylenchlorid anfangend, die successive Einführung des Chlors keine gleichartige Erhöhung der Rotation hervorruft, sondern dass diese Erhöhung zwischen Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid kleiner wird.

Bromoform	11,626	}	3,506
Methylenbromid	8,110		
Methylbromid	4,644	}	3,466

In diesem Falle ist nur eine sehr kleine Differenz des Ersetzungswerthes bemerkbar; das letzte Bromatom übt den grösseren Einfluss aus.

Methylenjodid	18,827	}	9,818
Methyljodid	9,009		

Der durch Eintritt des zweiten At. Jod geübte Einfluss ist grösser als die Rotation des Methyljodids selbst. Jod wirkt also wie das Brom, aber noch energischer. (Siehe Fig. 12, 13, 14, Taf. VII).

Einfluss der Einführung von Methyl in die Monocarbonhalogenverbindungen.

Wir haben hier die folgenden Beispiele zum Vergleiche:

Chloracetol	6,344	}	1,009
Aethylidenchlorid	5,335		
Methylenchlorid	4,313	}	1,022
Bromacetol	10,137	}	1,637
Aethylidenbromid	9,100		
Methylenbromid	8,110	}	0,990

(Siehe Fig. 4, Taf. VI).

Hier erhalten wir ein sehr merkwürdiges Resultat. Das Methyl übt nur den nämlichen Einfluss aus, wie die Zunahme von CH_2 in den homologen Reihen. Dies ist jedoch nur bei solchen Derivaten der Monocarbonverbindungen der Fall,

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 609

in denen die zwei Halogenatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Der einzige andere Fall dieser Art, der untersucht wurde, ist folgender:

Methylchloroform	6,740	} 1,181
Chloroform	5,559	

Nach Abzug der für die Zusammensetzungs-Differenz gewöhnlichen Zunahme von 1,023 erhalten wir den Werth 0,158 für den besonderen Einfluss in diesem Falle, was etwas mehr, als der bei den Isoverbindungen gefundene, ist. (Siehe Fig. 5).

Chlor- und Brom-Substitutions-Derivate der Dicarbonverbindungen.

Die folgenden Körper sind untersucht worden:

Monochloräthylenchlorid	6,796	} 1,311
Aethylenchlorid	5,485	
Aethylchlorid	4,039	} 1,446
Monobromäthylenbromid	12,897	
Aethylenbromid	9,700	} 3,197
Aethylbromid	5,851	

Wir finden hier, dass durch den successiven Eintritt der Halogene die Differenzen abnehmen. Die Abnahme ist viel grösser bei den Brom- als bei den Chlor-Verbindungen. (Siehe Fig. 12 und 13).

Methyl-Derivate des Aethylenbromids.

Die folgenden Körper sind untersucht worden:

Trimethyläthylenbromid — Isoamylbromid	12,947	} 1,057
Dimethyläthylenbromid — Isobutylbromid	11,890	
Monomethyläthylenbromid — Propylbromid	10,820	} 1,070
Aethylenbromid	9,700	

Nach Abzug des Werthes 1,023 erhielten wir die besondere, durch jedes Methyl hervorgerufene Zunahme:

$$\begin{aligned} 1,057 - 1,023 &= 0,034 \\ 1,070 - 1,023 &= 0,047 \\ 1,120 - 1,023 &= 0,097 \end{aligned}$$

Wir haben hier wieder ein Beispiel dafür, dass durch den successiven Ersatz der Einfluss des eingeführten Radicals vermindert wird. (Siehe die graphische Darstellung Fig. 4).

Chlor- und Brom-Derivate der Tricarbon-
verbindungen.

Folgende Verbindungen sind untersucht und verglichen worden:

Trichlorhydrin	7,897	} 2,841 = 1,420 × 2
Propylchlorid	5,056	
Tribromhydrin	14,068	} 3,248
Propylenbromid	10,820	
Propylbromid	6,885	} 3,935

Trimethylenbromid giebt eine um 0,479 niedrigere Rotation als Propylenbromid: nämlich 10,341. Diese Differenz, welche wahrscheinlich partiell von dem Vorhandensein eines Methyls im Propylenbromid herrührt, ist auffallend gross und noch nicht zu erklären. (Siehe Fig. 12 und 13).

Einfluss der Vertheilung der Halogene in der
Verbindung.

Der folgende Vergleich der Trichlor- und Tribrom-Verbindungen wurde angestellt, weil die Vertheilung der Halogenatome sich mit jeder Zunahme des Kohlenstoffs ändert. (Siehe Fig. 5).

	CH ₂ .
Chloroform	5,559
Chloräthylenchlorid	6,796
Trichlorhydrin	7,897
Bromoform	11,626
Bromäthylenbromid	12,897
Tribromhydrin	14,068

Man lernt daraus, dass durch Aenderung der Vertheilung der Halogene ein grösserer Einfluss auf die Rotation ausgeübt wird, als durch Aenderung der Zusammensetzung allein, und dass die Rotation sich vergrössert, je mehr die Halogene vertheilt werden.

Einfluss der Vereinigung des Vinylbromids
mit Chlor.

Vinylbromid und sein Methylderivat, Brompropylen, haben für ungesättigte Körper sehr niedrige Rotationen. Das erste aber wird, wenn mit Chlor vereinigt, eine gesättigte Verbindung, und die Zunahme der Rotation ist grösser als die durch die Addition des Chlors gewöhnlich verursachte.

Ungesättigte Halogen-Derivate.

Die Vinyl- und die Allylreihe, welche untersucht worden sind, zeigen merkwürdige Differenzen in ihren molekularen Rotationen.

I. Vinyl-Reihe.

Vinylbromid, $\text{CH}_2 : \text{CHBr}$	6,220	} 0,369
Aethylbromid	5,851	
Bromopropylen oder Methylvinyl- bromid, $\text{CH}_3 . \text{CH} : \text{CHBr}$	7,295	} 0,410
Propylbromid	6,885	

II. Allyl-Reihe.

Allylchlorid	6,008	} 0,952
Propylchlorid	5,056	
Allylbromid	8,221	} 1,336
Propylbromid	6,885	
Allyljodid	12,788	} 1,708
Propyljodid	11,080	

Hier erhalten wir das höchst eigenthümliche Resultat, dass die Bromide des Vinyls und des Methylvinyls Rotationen geben, die von denen der normalen Reihen nur um 0,390 abweichen, während das Allylbromid eine fast $3\frac{1}{2}$ mal so grosse Abweichung zeigt, nämlich 1,336.

Man bemerkt, dass die zwischen den Halogenverbindungen der normalen und der ungesättigten Körper bestehenden Differenzen nicht wie in den anderen Reihen die nämlichen für alle Halogene sind, vielmehr wachsen sie mit dem Atomgewicht der Halogene. (Siehe Fig. 6, untere Hälfte).

Bemerkungen über Aethyl-Malonat und seine
Derivate sowie über Aethyl-Acetoacetat.

Einige dieser Derivate wurden schon erwähnt, folgende sind noch nicht besprochen worden:

Aethyl-Methylmalonat (Isosuccinat)	8,326
„ -Dimethylmalonat	9,268
„ -Aethylmalonat	9,272
„ -Diäthylmalonat	11,197

Unter diesen Körpern geben das Aethyl-Aethylmalonat und das Aethyl-Dimethylmalonat fast die nämliche Rotation.

Dies ist analog dem, was wir schon bei den Fettsäuren gefunden haben, insofern Dimethylelessigsäure (Isobuttersäure) und Aethylelessigsäure (Buttersäure) gleiche Rotationen ergeben. Man erwartete, dass Aethylmalonsäureäther das erste, und Propylmalonsäureäther das zweite Glied einer homologen Reihe bilden werden. Der letztere zeigt aber eine Rotation, welche im Verhältniss 0,072 höher ist als die des Propylderivats. Die Rotation des Diäthylmalonsäureäthers ist bedeutend niedriger, als die des Monäthylmalonsäureäthers (natürlich mit Berücksichtigung des Unterschieds der Zusammensetzung). Ob dies der reducirenden Wirkung der zwei Carboxyle zuzuschreiben ist, lässt sich vorläufig nicht sagen. Rotationen, die denen der homologen Reihen entsprechen, sind bis jetzt für Derivate des Malonsäureäthers nicht gefunden worden.

Vergleichende Betrachtungen des Acetessigäthers und seiner Derivate werden von Interesse sein, da man erwarten darf, dass seine Derivate sich ähnlich wie die des Malonsäureäthers verhalten werden. Die Rotation des Allylacetessigäthers z. B. weicht von der des Acetessigäthers in fast gleichem Maasse ab, wie die des Allylmalonsäureäthers von der des Malonsäureäthers:

Aethyl-Allylacetoacetat	10,382	}	3,881
„ -Acetoacetat	6,501		
„ -Allylmalonat	11,281	}	3,871
„ -Malonat	7,410		

Nach Abzug von $1,023 \times 3$ von diesen Zahlen (um die Aenderung der Zusammensetzung zu berücksichtigen) erhält man 0,812 und 0,802, eine kleinere Differenz als die gewöhnliche zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen oder zwischen Propyl- und Allyl-Malonsäureäther. Diese Aehnlichkeit zwischen diesen Allyl-Derivaten macht es wahrscheinlich, dass Propylacetessigäther in derselben Weise von Acetessigäther abweichen werde, wie Propylmalonsäureäther von Malonsäureäther, und dass der Acetessigäther in der That Derivate geben wird, die sich, in Bezug auf ihre Rotation, in derselben Weise verhalten wie die Derivate des Malonsäureäthers.

Bemerkungen über die Succinsäurereihe.

Nach der Untersuchung der Aether dieser Reihe scheint die Succinsäure das erste Glied der homologen Reihe zu sein, obwohl die Glutarsäure, wie schon bemerkt, das erste Glied sein sollte, da sie ein mit Carboxyl nicht verbundenes Methylen CH_2 enthält. Leider habe ich diese Säure nicht untersuchen können. Ich glaube, dass sie diese Stelle doch einnimmt, dass aber die Reihen-Constanten derselben und der Succinsäure sehr nahe zusammen liegen. In der That ist die Reihen-Constante des Succinsäureäthers ein wenig grösser als die des Korksäure- und des Sebacinsäureäthers. In der Figur habe ich sie gleich angenommen, da die Differenz nur sehr klein ist. (Siehe Fig. 7).

Derivate des Aethylen- und Aethyliden-Glycols.

Folgende Verbindungen sind untersucht worden:

Aethylen-Acetat	6,454
„ -Propionat	8,318
Dimethylacetal	4,647
Diäthylacetal	6,968

Leider sind bis jetzt keine anderen Verbindungen untersucht worden, mit denen obige Resultate verglichen werden können. Die erhaltenen Zahlen scheinen untereinander zu harmoniren. Mindestens ist dies so wenn man aus den folgenden ungefähren Vergleichen schliessen darf.

Aethylen-Acetat	6,454	} 3,511
Glycol	2,943	

Diese Differenz zeigt den Einfluss an, der durch den Ersatz zweier Hydroxyl-Wasserstoffatome durch Acetyl hervorgerufen wird. Der Einfluss einer einmaligen Substitution beträgt demnach 1,755.

Propyl-Acetat	5,487	} 1,719
Propylalkohol	3,768	

Die Differenz weicht von der obigen nicht sehr ab.

Aethyl-Propionat	8,318	} 5,375
Glycol	2,943	

Die Differenz veranschaulicht den Einfluss, der durch den Ersatz zweier Hydroxyl-Wasserstoffatome durch Propionyl verursacht wird, also 2,687 für eine Substitution.

614 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

Propylpropionat ¹⁾	6,475	} 2,707
Propylalkohol	3,768	

Diese Differenz stimmt mit der obigen sehr nahe überein. Mit den Acetalen oder Aethern (Oxyden) des Aethyliden-Glycols können ebenfalls ungefähre Vergleiche angestellt werden. Es ist schon bemerkt worden, dass, wenn eine Säure in ihren Methyläther, resp. Aethyläther übergeführt wird, die Reihen-Constante um 0,108, resp. 0,056 herabsinkt. Die relative Differenz zwischen Aethylalkohol und Aethyläther beträgt 0,049; es ist offenbar passend, diese Zahl beim Vergleich zwischen einem Alkohol und einem Oxyd zu verwenden: bei der Methylverbindung aber kann man nur von der obigen Zahl Gebrauch machen. Um dann den Werth des Aethylidenglycols zu finden, muss man von der Rotation seines Aethers die der Differenz der Zusammensetzung entsprechende Zahl abziehen, und dann zu dem Resultat eine der obigen Zahlen zweimal hinzu addiren, um die Rotation eines Aethers in die eines Alkohols überzuführen:

Methylacetal . . .	4,647	
CH ₂ × 2 = 1,023 × 2	2,046	
	<u>2,601</u>	
0,108 × 2	0,216	
	<u>2,817</u>	Aethylidenglycol?
Aethylacetal	6,968	
CH ₂ × 4 = 1,023 × 4	4,092	
	<u>2,876</u>	
0,049 × 2	0,098	
	<u>2,974</u>	Aethylidenglycol?

Die letzte Zahl kommt der des Glycols sehr nahe: wenn aber ein Unterschied zwischen dem Aethylen- und dem Aethylidenglycol besteht ähnlich dem zwischen dem Aethylen- und den Aethylidenchlorid gefundenen, so ist doch die erste Zahl beinahe richtig.

Paraldehyd.

Diese Verbindung darf als ein Oxyd des Aethylidens angesehen werden:

¹⁾ Mit den kürzlich gemachten neuen Bestimmungen des Propyl-Propionats gestaltet sich dieser Vergleich wie folgt:

Propyl-Propionat	6,429	} 2,661
Propylalkohol	3,768	

Wenn aber der Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff in einer Kohlenstoffverbindung ersetzt und dabei Carbonyl bildet, so wird die Rotation der Verbindung um 0,247 vermindert; daraus folgt, dass der Werth dieses Sauerstoffs viel geringer ist als der von 2H, nämlich 0,261 unter diesen Bedingungen beträgt. Dies Resultat stimmt mit den Beobachtungen über das Brechungsvermögen der Körper überein, da der in dieser Weise verbundene Sauerstoff, sowie auch der in ungesättigten Verbindungen enthaltene Kohlenstoff hier besondere Werthe besitzen.

Diese Werthe lassen sich gut verwerthen, so lange sie für die Reihe, aus der man sie abgeleitet hat, benutzt werden; werden sie aber bei anderen homologen Reihen angewendet, so geben sie nur annähernd stimmende Resultate.

Hydroxyl-Sauerstoff ergiebt den Werth von 0,194 für Alkohole, und 0,137 für Säuren. Bei den Halogenverbindungen ändert sich die Rotation, wie schon erwähnt, einmal mit der successiven Substitution (wie im Kohlenstofftetrachlorid), sodann mit der verschiedenen Zahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatomen, mit der Art der Vertheilung der Halogene u. s. w.; und dieser Wechsel des Werthes nimmt zu, je grösser das Atomgewicht des Elementes wird.

Das Variiren der magnetischen Rotation der Verbindungen ist offenbar sowohl den Unterschieden der molekularen Anordnung der Elemente wie der Zusammensetzungs-Differenz zuzuschreiben. Dies ist ein besonders wichtiges Ergebniss dieser Arbeit; da keine andere, bis jetzt untersuchte physikalische Eigenschaft der Körper eine derartige Abhängigkeit in so deutlicher Weise aufweist. Man darf annehmen, dass die Bestimmung der magnetischen Rotation der Verbindungen dem Chemiker von grossem Werthe sein werde, indem sie zu Schlüssen über die Constitution und Zusammensetzung der zu untersuchenden Körper führen wird.

In der folgenden Tabelle sind die Formeln angegeben, mittelst deren die magnetische Rotation der 26 Reihen angehörenden Körper berechnet werden können, und zwar in den meisten Fällen mit grosser Genauigkeit. Der Fehler, welcher in einer, nur aus einem Beispiel abgeleiteten Reihen-Constante

d. Verbind. im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 617
 vorhanden sein mag, wird wahrscheinlich 0,01—0,03 nicht
 übersteigen.

Formeln für die Berechnung der magnetischen Ro-
 tation der den verschiedenen Reihen angehörnden
 Körper.

	Zusammen- setzung	Reihen- Const. für $n\text{CH}_2$
Paraffine	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	0,508 + n (1,023)
Isoparaffine	"	0,621 "
Alkohole	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$	0,699 "
Iso- und secund. Alkohole	"	0,844 "
Oxyde	"	0,642 "
Iso-Oxyde	"	0,932 "
Aldehyde	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	0,261 "
Iso-Aldehyde und Ketone	"	0,375 "
Fettsäuren	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	0,393 "
Iso-Fettsäuren	"	0,509 "
Aether d. Ameisens. (Aethyl- u. höhere)	"	0,495 "
" " Essigsäure(" " ")	"	0,370 "
" " " (mit Iso-Alkylen)	"	0,485 "
Methyläther der Fettsäuren	"	0,273 "
Aether d. Fettsäuren (Aethyl- u. höhere)	"	0,337 "
Isoäther d. Fettsäuren (Aethyl- u. höhere)	"	0,449 "
Methyläther der Succinsäure-Reihe	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$	0,093 "
Aethyläther " " "	"	0,196 "
Isoäther der Succinsäure-Reihe	"	0,422 "
Chloride	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$	1,988 "
Iso- und secund. Chloride	"	2,068 "
Bromide	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$	3,816 "
Iso- und secund. Bromide	"	3,924 "
Jodide	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{J}$	8,011 "
Iso- und secund. Jodide	"	8,099 "
Aethyläther d. unges. einbasisch. Säuren	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$	1,451 "

Manche andere Punkte giebt es noch, welche hier be-
 sprochen werden könnten, — z. B. die Differenz der Rotation
 zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen etc. —
 Bei dem jetzigen Stand der Untersuchung ist es jedoch zweck-
 mässig, die bezüglichen Resultate so, wie sie in dieser Ab-
 handlung mitgetheilt sind, zu lassen. Mehrere Reihen von
 Verbindungen, welche auch andere als die in dieser Mitthei-
 lung besprochenen Elemente enthalten, müssen noch unter-

618 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

sucht werden. Für die Untersuchung mancher Reihen — wie z. B. der Nitrate, der Nitrite, der Nitroverbindungen, so wie der aromatischen Körper — habe ich schon die nöthigen Einrichtungen getroffen. Die Prüfung der physikalischen Isomeren habe ich ebenfalls begonnen.

Eine Tabelle der bisher untersuchten Körper nebst ihrer molekularen Rotation ist beigegeben.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliessen, ohne meinem Assistenten, Dr. L. T. Thorne, für das Interesse, welches er dieser Arbeit gewidmet, für die Vorschläge, die er gemacht, sowie die Ausdauer und Sorgfalt, mit denen er mir bei deren Ausführung beigestanden hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Alkohole (einwerthige).	Molekulare Rotation
Aethyl	2,780
Allyl	4,682
Iso-Amyl (activer)	5,943
„ „ (inactiver)	5,959
Amyl (tertiärer)	5,987
Iso-Butyl	5,936
Butyl (tertiärer)	5,122
Heptyl	7,850
Methyl	1,640
Octyl	8,880
„ (secundärer)	9,004
Propyl	3,768
Iso-Propyl	4,019
Alkohole (mehrwerthige) und deren Ester.	
Glycol	2,943
Glycerin	4,111
Pinakon	7,245
Aethylen-Acetat (Glycol-Acetat)	6,454
Aethylen-Propionat	8,318
Aldehyde.	
Aethyl	2,385
Iso-Butyl	4,321
Oenanthyl	7,422
Propyl	3,332
Iso-Valeryl	5,487
Paraldehyd	6,662

Aether der einbasigen Säuren.	Molekulare Rotation
Aethyl-Acetat	4,462
„ -Acetoacetat	6,501
„ -Allylacetacetat	10,382
„ -Butyrat	6,477
„ -Iso-Butyrat	6,479
„ -Capronat	8,509
„ - α -Crotonat	7,589
„ -Formiat	3,564
„ -Nonat (Pelargonat)	11,571
„ -Oenanthat	9,541
„ -Oleat	21,909
„ -Propionat	5,452
„ -Iso-Valerat	7,615
Cetyl-Acetat	18,772
Isobutyl-Acetat	6,623
„ -Propionat	6,595
Methyl-Acetat	3,362
„ -Butyrat	5,387
„ -Formiat	2,495
Octyl-Acetat	10,601
Heptyl-Oenanthat	14,655
Propyl-Acetat	5,487
„ -Formiat	4,534
„ -Propionat	6,429
Aether der zweibasischen Säuren.	
Aethyl-Acetosuccinat	10,343
„ -Aethylmalonat	9,272
„ -Allylmalonat	11,281
„ -Diäthylmalonat	11,197
„ -Diallylmalonat	14,998
„ -Dimethylmalonat	9,268
„ -Isopropylmalonat	10,482
„ -Malonat	7,410
„ -Methylmalonat (Isosuccinat)	8,326
„ -Methylsuccinat (Pyrotartrat)	9,347
„ -Oxalat	6,654
„ -Propylmalonat	10,367
„ -Sebat	14,496
„ -Suberat	12,461
„ -Succinat	8,380
Isobutyl-Succinat	12,707
Methyl-Malonat	5,280
„ -Succinat	6,232

620 Perkin: Ueber magnetische Circular-Polarisation

	Ketone.	Molekulare Rotation
Aceton		3,514
Methyl-Propylketon		5,499
	Olefin.	
Amylen		6,121
	Oxyde (Aether).	
Aethyläther		4,777
Iso-Amyläther		11,168
Diäthylacetal		6,968
Dimethylacetal		4,647
	Paraffine.	
Diisopropyl		6,784?
Heptan		7,669
Hexan		6,670
Iso-Hexan		6,769
Pentan		5,638
Iso-Pentan		5,750
	Säuren.	
Ameisensäure		1,671
Buttersäure		4,472
Iso-Buttersäure		4,479
Caprylsäure		8,565
Essigsäure		2,525
Nonylsäure (Pelargonsäure)		9,590
Oenanthylsäure		7,552
Propionsäure		3,462
Valeriansäure		5,513
Iso-Valeriansäure		5,635

Halogen-Verbindungen.

	Bromide.	
Aethyl		5,851
Allyl		8,221
Iso-Amyl		9,042
Iso-Butyl		8,003
Tertiäres Butyl		8,238
Methyl		4,644
Octyl		12,025
Propyl		6,885
Iso-Propyl		7,003
Brompropylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$		7,295
Vinyl		6,220
	Dibromide.	
Aethylen		9,700
Aethyliden		9,100
Iso-Amylen		12,947

d. Verbind im Verhältn. zu deren chem. Constitut. etc. 621

	Molekulare Rotation
Iso-Butylen	11,890
Methylen	8,110
Propylen	10,820
„ (Bromacetol)	10,137
Trimethylen	10,341
Tribromide.	
Bromoform	11,626
Monobromäthylenbromid (Vinyltribromid)	12,897
Tribromhydrin (Allyltribromid)	14,068
Chloride.	
Aethyl	4,039
Allyl	6,003
Iso-Amyl	7,168
Tertiäres Amyl	7,182
Iso-Butyl	6,144
Tertiäres Butyl	6,257
Octyl	10,128
Secundäres Octyl	10,248
Propyl	5,056
Isopropyl	5,159
Dichloride.	
Aethylen	5,485
Aethyliden	5,335
Methylen	4,313
Propylen (Chloracetol)	6,344
Trichloride.	
Chloroform	5,559
Methylchloroform	6,740
Monochloräthylenchlorid (Vinyltrichlorid)	6,796
Trichlorhydrin (Allyltrichlorid)	7,897
Tetrachlorid.	
Kohlenstofftetrachlorid	6,582
Jodide.	
Aethyl	10,075
Allyl	12,788
Iso-Amyl	13,200
Butyl	12,199
Secundäres Hexyl	14,229
Methyl	9,009
Octyl	16,197
Propyl	11,080
Iso-Propyl	11,182
Methylenjodid	18,827
Bromäthylendichlorid	10,995

Cetyl-Acetat. — Krafft hat kürzlich nachgewiesen¹⁾, dass der gewöhnliche Cetylalkohol Octadecylalkohol enthält. Auch meine Beobachtungen zeigen, dass er kein einheitlicher Körper ist. Das zuerst untersuchte Präparat war durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den gewöhnlichen, von Kahlbaum bezogenen Cetylalkohol dargestellt, und wurde nicht fractionirt. Dasselbe besass eine höhere Dichte und eine kleinere magnetische Rotation, als die Substanz, mit der die S. 543 angegebenen Zahlen erhalten wurden. Bei dem, unter vermindertem Drucke vorgenommenen Fractioniren, siedete nur circa ein Drittel des Produkts zwischen den angegebenen Grenzen, und die Siedetemperatur stieg nach, und nach aber sehr langsam. Da die Fractionirung sehr sorgfältig ausgeführt wurde, so darf man wohl annehmen, dass das zuletzt untersuchte Präparat nahezu rein gewesen ist.

Sudbury bei Harrow (England).

Zur Kenntniss der Triphenylessigsäure:

von

K. Elbs und E. Tölle.

Die Triphenylessigsäure wurde im Jahre 1878 von E. und O. Fischer dargestellt.²⁾ Als Ausgangsmaterial diente das aus Triphenylmethan durch Oxydation gewonnene Carbinol, welches mit Phosphorpentachlorid in Triphenylmethylchlorid verwandelt und durch Erhitzen mit Quecksilbercyanid in Triphenylacetonitril übergeführt wurde. Die Verseifung desselben mit rauchender Salzsäure unter Druck lieferte die Säure. Die Umständlichkeit der Gewinnung und die geringe Ausbeute waren wohl der Grund, weshalb eine eingehende Untersuchung des interessanten Körpers bisher unterblieb. Als der eine von uns³⁾ eine bequemere Darstellung des Triphenylacetonitrils aus Triphenylmethylbromid und Cyankalium fand, war damit eine kleine Verbesserung, aber kein grosser Vortheil erreicht; denn einmal geht die Verseifung unter allen Umständen nur schwierig und unvollständig vor

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 17, 1627.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 260.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 17, 700.