

Die Lösung wird schwach salzsauer gemacht, mit Natriumbicarbonat übersättigt und jodometrisch gemessen; die Jodlösung ist auf sublimirtes Arsentrioxyd gestellt.

Der Vortheil dieser Methode ist, dass dieselbe, wie nachstehende Beleganalysen zeigen, sehr genau und in kurzer Zeit ausführbar ist; sämmtliche Operationen — nachdem das Arsen schon als Sulfid gefällt ist — erfordern ungefähr zwei Stunden. Am vortheilhaftesten ist es, wenn man zur Verbrennung 0.2—0.3 g Arsensulfid hat.

Beleganalysen:

In vacuo sublimirtes Arsentrioxyd wurde in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure übersättigt, das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, das gebildete Sulfid verbrannt.

As_2O_3 :	0.1426 g	0.2047 g	0.2480 g	0.3172 g	0.3310 g.
Ber. Procente:	As 75.779				
Gef. *	» 75.61	75.59	75.64	75.83	75.63.

In vacuo destillirtes chemisch reines Arsentrissulfid wurde direct verbrannt.

As_2S_3 :	0.3021 g	0.2113 g	0.3124 g.
Ber. Procente:	As: 60.958		
Gef. »	60.81	60.87	60.73.

Hat man ein Arsensulfid als solches, z. B. Auripigment, Realgar u. s. w. zu analysiren, so lässt sich mit dieser Methode natürlich auch die Bestimmung des Schwefels verbinden, denn man hat weiter nichts zu thun, als das aus dem Verbrennungsrohr austretende Schwefeldioxyd in Bromwasser zu leiten und nach bekannten Methoden zu bestimmen.

544. J. W. Brühl: Stereochemisch-spectrische Versuche.

[Erste Mittheilung.]

(Auszug aus Z. physikal. Chem. 21, 385 [1896].)

(Eingegangen am 8. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Es ist zwar seit einiger Zeit festgestellt, dass gewisse Arten von ortsisomeren Körpern kein gleichartiges spectrisches Verhalten zeigen. Dies ist u. a. bei Verbindungen beobachtet worden, in welchen zwei ungesättigte Atomcomplexe vorkommen, etwa $\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}=\text{C}-\text{C}$. Dasjenige Isomere, in welchem die ungesättigten Gruppen direct vereinigt sind, zu $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$, besitzt stets grösseres Refractions- und Dispersions-Vermögen als dasjenige, in welchem die beiden Gruppen mittelbar, zu $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$, verbunden sind. In der Regel aber verhalten sich bekanntlich die stellungsisomeren Körper isospectrisch, so z. B. die Fettsäuren und Ester, die Alkohole unter einander, die Ketone und Aldehyde, die ortsisomeren Benzolabkömmlinge, wie die Xylole nebst Aethylbenzol u. s. w. Die verschiedene Reihenfolge der Atome ist also, bestimmte Gruppierungen ausgenommen, in der Regel von keinem oder nur untergeordnetem spectrischen Einfluss, insofern

nur der Sättigungszustand der Isomeren gleich ist. Es schien daher von vornherein wenig wahrscheinlich, dass bei Körpern, deren constitutive Verschiedenheit nur auf einer abweichenden Orientirung im Raume beruht, also bei den Stereoerinen, ein merkbar differenzirtes spectrisches Verhalten sollte experimentell sicher nachweisbar sein. Auch hatten in der That frühere Versuche von J. H. Gladstone¹⁾, C. Knops²⁾, F. Eykman³⁾ gezeigt, dass die aliphatischen stereomeren Säuren, wie Fumar- und Malein-Säure, Mesacon- und Citracon-Säure etc. und ihre Ester jedenfalls nur recht geringe spectrische Verschiedenheiten aufweisen, die nicht in allen Fällen mit Bestimmtheit constitutiven Einflüssen zugeschrieben, vielmehr auch wohl auf Rechnung möglicher Versuchsfehler hätten gesetzt werden können. Ich war daher überrascht, als ich bei der Prüfung zweier mir von Hrn. C. Liebermann übergebener und als stereomer geltender Verbindungen, nämlich Zimmtsäure und Allozimmtsäure, fand, dass dieselben ein ganz entschieden abweichendes spectrometrisches Verhalten besitzen. Der Gegenstand gewann aber noch ein allgemeineres Interesse, als es sich herausstellte, dass die beiden mir von Hrn. Job. Wislicenus überlassenen Tolandichloride, bei denen eine andere Art der Verschiedenheit als eine räumliche zur Zeit überhaupt nicht denkbar ist, sich in der That ganz anders als die Zimmtsäuren und zwar in der von vornherein erwarteten Weise verhalten.

Obwohl ich in der Untersuchung des spectrischen Verhaltens als stereomer geltender Körper noch keineswegs zu einem Abschluss gelangt bin, so sehe ich mich, da in jüngster Zeit auch von anderer Seite einige Beobachtungen der Art veröffentlicht worden sind⁴⁾, doch genötigt, meine bisherigen Ergebnisse jetzt schon mitzutheilen.

An den hier vorliegenden Untersuchungen haben sich durch Ueberlassung kostbaren Beobachtungsmaterials ausser den schon genannten HHrn. C. Liebermann und Job. Wislicenus noch die HH. K. Auwers, E. Bamberger und A. Hantzsch in bereitwilligster Weise betheiligt. Ferner ist mir weiteres Material von denselben und noch von anderen Fachgenossen theils schon übergeben, theils in Aussicht gestellt worden, sodass eine umfassendere Bearbeitung des Gegenstandes zu erwarten ist. Ich benutze die Gelegenheit, um meinem Danke für die freundliche Förderung dieser Untersuchungen auch öffentlich Ausdruck zu verleihen.

Die im Folgenden zu besprechenden Körper sind zum Theil in homogenem, flüssigem Zustande, zum Theil aber in Lösungen zur Untersuchung gekommen, und zwar:

¹⁾ Diese Berichte 14, 2540 (1881), vergl. ebend. J. W. Brühl, S. 2736.

²⁾ Ann. d. Chem. 248, 175 (1888).

³⁾ Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 12, 161 (1893).

⁴⁾ P. Walden, Z. physikal. Chem. 20, 377 u. 569 (1896).

1. Monobrompseudobutylen,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \\ \\ \text{BrC} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	Beide flüssig und von Hrn. Wislicenus dargestellt.
2. Bromwasserstoffdimethyl-acetylen,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CBr} \end{array}$	
3. α -(plansymm.) Tolan-dichlorid,	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} \end{array}$	Von Hrn. Wislicenus. In Lösungen untersucht.
4. β -(axialsymm.) Tolan-dichlorid,	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} \\ \\ \text{ClC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
5. Syn-Anisaldoxim,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$	Von Hrn. Hantzsch. In Lösungen untersucht.
6. Anti-Anisaldoxim,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}$	
7. α -Benzilmonoxim,	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$	Von Hrn. Auwers. In Lösungen untersucht.
8. β -Benzilmonoxim,	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}$	
9. α -Nitroformaldehydrazon, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5$ (?) oder $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}=\text{N} \text{C}_6\text{H}_5$ (?)		Von Hrn. Bamberger. In Lösungen untersucht.
10. β -Nitroformaldehydrazon, do.		

Von diesen in einander überführbaren Isomeren 9 und 10, aus Nitromethan und Diazobenzol erhalten, ist bisher nur die β -Verbindung beschrieben¹⁾. Welche der obigen Structurformeln den beiden Isomeren zukommt, lässt sich zur Zeit weder aus dem chemischen, noch aus dem optischen Verhalten feststellen. Dagegen scheint die Annahme, dass dem einen Isomeren die Hydrazon-, dem anderen die Diazo-Form zugeschrieben werden könnte, durch das spectrische Verhalten dieser Körper, welches sich als vollkommen gleich ergab, ausgeschlossen zu sein. Denn nach allen Erfahrungen in der Spectrochemie der Stickstoffverbindungen darf es als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass derartige Sättigungs isomere isospectrisch sein könnten. Da sowohl die eine wie die andere jener Structurformeln die Existenz zweier stereoisomerer Formen zulässt, so glaube ich vielmehr, dass hier in der That räumliche Isomerie vorliegt.

¹⁾ E. Bamberger, diese Berichte 27, 159 (1894).

	$C_6H_5 \cdot CH$		Von Hrn. Liebermann. In Lösungen untersucht.
11. Zimmtsäure,	$\begin{array}{c} \\ HC \cdot CO \cdot OH \\ \\ HC \cdot C_6H_5 \end{array}$		
12. Allozimmtsäure,	$\begin{array}{c} \\ HC \cdot CO \cdot OH \\ \\ HC \cdot CO \cdot OH \end{array}$		Von Hrn. Liebermann. In Lösungen untersucht.
13. Cinnamylidenessig- säure.	$C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH$		
14. Allocinnamylidenessig- säure,	$\begin{array}{c} \\ HC \cdot CH=CH \cdot C_6H_5 \\ \\ HC \cdot CO \cdot OH \end{array}$		Von Hrn. Liebermann. In Lösungen untersucht.
15. Zimmtsaures Methyl,	$\begin{array}{c} \\ HC \cdot CO \cdot OCH_3 \\ \\ HC \cdot C_6H_5 \end{array}$		
16. Allozimmtsaures Methyl,	$\begin{array}{c} \\ HC \cdot CO \cdot OCH_3 \end{array}$		Von Hrn. Liebermann. Flüssig.
17. Zimmtsaures Aethyl, von mir dargestellt			
18. Allozimmtsaures Aethyl, von Hrn. Liebermann			flüssig.
19. Anti- <i>m</i> -Dibromdiazobenzolcyanid, $Br_2C_6H_3N=N \cdot CN$			
		$Br_2C_6H_3 \cdot N$	
		oder	(?)
		$N \cdot CN$	
20. Syn- <i>m</i> -Dibromdiazobenzolcyanid,	$\begin{array}{c} \\ Br_2C_6H_3 \cdot N \\ \\ NC \cdot N \end{array}$	oder	
		$Br_2C_6H_3 \cdot N \cdot CN$	(?)
		N	

Die beiden letzten Isomeren sind von Hrn. Hantzsch dargestellt, aber noch nicht beschrieben worden. Sie sind beide fest und wurden in Lösungen untersucht. Es ist selbstverständlich, dass alle hier erwähnten Körper im Zustande möglichster Reinheit zur Bearbeitung kamen.

Das Refractionsvermögen der gelösten Stoffe berechnete man aus der Mischungsgleichung von Biot und Arago. Bezeichnet \mathfrak{N}_1 das Brechungsvermögen der Lösung, \mathfrak{N}_2 das des Lösungsmittels, \mathfrak{N} dasjenige der gelösten Substanz und p den Prozentgehalt an letzterer, so ist das Brechungsvermögen von 100 Gewichtstheilen der Lösung:

$$100 \mathfrak{N}_1 = p \mathfrak{N} + (100 - p) \mathfrak{N}_2$$

und hieraus das spezifische Brechungsvermögen des gelösten Körpers:

$$\mathfrak{N} = \frac{100 \mathfrak{N}_1 - (100 - p) \mathfrak{N}_2}{p}$$

Als Maass des Brechungsvermögens wurde der Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{N}$ benutzt. Die Differenz dieser Werthe für violettes und rothes Wasserstofflicht, $\mathfrak{N}_v - \mathfrak{N}_r$, ergab die Grösse des Dispersionsvermögens.

Tabelle I. Specifiche und Molekular-Refraction und -Dispersion der gelösten Körper.

No.		Molekulargewicht P	Lösungsmittel	Gelöste Substanz in Prozenten	$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)} d = \Re$	$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} P = \mathfrak{M}$				
				\Re_a	\Re_{n_a}	$\Re_r - \Re_a$	\mathfrak{M}_o	\mathfrak{M}_{n_a}	$\mathfrak{M}_r - \mathfrak{M}_a$	
1.	Monobrompseudobutylen	C ₄ H ₇ Br	135	—	100	0.2053	0.2066	0.0071	27.71	27.89
2.	Bromwasserstoffdimethyläthylen	*	"	—	100	0.2050	0.2063	0.0071	27.67	27.85
3.	α - ^(plansymm.) Tolandichlorid	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂	249	α -Bromnaphthalin	3.649	0.2853	0.2889	0.0181	71.04	71.93
4.	β - ^(axialsymm.) Tolandichlorid	"	"	"	3.648	0.2845	0.2878	0.0181	70.85	71.66
3.a.	α - ^(plansymm.) Tolandichlorid	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂	249	Benzol	10.757	0.2846	0.2874	0.0183	70.86	71.57
4.a.	β - ^(axialsymm.) Tolandichlorid	"	"	"	10.754	0.2847	0.2879	0.0183	70.90	71.68
5.	Syn-Anisaldoxim	C ₈ H ₉ O ₂ N	151	Benzylalkohol	6.992	0.2911	0.2943	0.0206	43.95	44.45
6.	Anti-Anisaldoxim	"	"	"	7.007	0.2839	0.2936	0.0210	43.77	44.33
5.a.	Syn-Anisaldoxim	C ₈ H ₉ O ₂ N	151	Essigester	9.417	0.2970	0.3001	0.0211	44.85	45.31
6.a.	Anti-Anisaldoxim	"	"	"	9.416	0.2982	0.3027	0.0217	45.03	45.71
7.	α -Benzilmmonoxyim	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N	225	Benzylalkohol	16.792	0.2933	0.2963	0.0182	65.99	66.67
8.	β -Benzilmmonoxyim	"	"	"	16.744	0.2949	0.2980	0.0191	66.36	67.06
7.a.	α -Benzilmmonoxyim	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N	225	Benzylalkohol	12.922	0.2929	0.2961	0.0187	65.91	66.62
8.a.	β -Benzilmmonoxyim	"	"	"	12.904	0.2943	0.2975	0.0192	66.22	66.94
9.	α -Nitroformaldehydrazon	C ₇ H ₇ O ₂ N ₃	165	Phenylessigester	10.743	0.3177	0.3328		52.42	54.91
10.	β -Nitroformaldehydrazon	"	"	"	10.783	0.3187	0.3324		52.59	54.84
9.a.	α -Nitroformaldehydrazon	C ₇ H ₇ O ₂ N ₃	165	Benzylalkohol	13.492	0.3229	0.3389		53.27	55.92
10.a.	β -Nitroformaldehydrazon	"	"	"	13.503	0.3229	0.3389		53.28	55.92

Tabelle II. Spécifique und Molekular-Refraction und -Dispersion der gelösten Körper.

No.		Molekulargewicht P	Lösungsmittel	Gelöstes Substanz in Prozenten	$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d} = \vartheta$	$\frac{(n^2 - 1)}{n^2 + 2} d = M$	M_a	$M_t - M_a$		
11.	Zimtsäure	C ₉ H ₈ O ₂	148	Aethylalkohol	14.356	0.3053	0.3098	0.0279	45.19	45.85
12.	Allozimtsäure	"	"	"	14.398	0.2929	0.2965	0.0204	43.35	43.88
11 a.	Zimtsäure	C ₉ H ₈ O ₂	148	Aethylalkohol	9.960	0.3048	0.3088	0.0276	45.12	45.70
12 a.	Allozimtsäure	"	"	"	41.544	0.2940	0.2973	0.0205	43.51	43.99
11 b.	Zimtsäure	C ₉ H ₈ O ₂	148	Benzylalkohol	10.515	0.2975	0.3014	0.0260	44.03	44.61
12 b.	Allozimtsäure	"	"	"	10.377	0.2901	0.2933	0.0192	42.93	43.41
13.	Cinnamylidenessigsäure	C ₁₁ H ₁₀ O ₃	174	Benzylalkohol	3.961	0.3342	0.3421	0.0333	58.16	59.52
14.	Allocinamylidenessigsäure	"	"	"	3.957	0.3290	0.3361	0.0503	57.25	58.48
13 a.	Cinnamylidenessigsäure	C ₁₁ H ₁₀ O ₃	174	Methylalkohol	4.638	0.3514	0.3618	0.0582	61.15	62.95
14 a.	Allocinamylidenessigsäure	"	"	"	4.641	0.3439	0.3523	0.0530	59.84	61.30
13 b.	Cinnamylidenessigsäure	C ₁₁ H ₁₀ O ₂	174	Aceton	8.663	0.3472	0.3547	0.0558	60.42	61.72
14 b.	Allocinamylidenessigsäure	"	"	"	8.666	0.3385	0.3456	0.0510	58.91	60.13
15.	Zimtsaures Methylether	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	"	"	"	"	"	8.87	8.87
16.	Allozimtsaures Methylether	"	"	"	"	"	"	"	9.23	9.23
17.	Zimtsaures Acetyl	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	176	"	"	"	"	"	9.70	9.70
18.	Allozimtsaures Acetyl	"	"	"	"	"	"	"	8.87	8.87
19.	Anti-m-Dibromdiazobenzolcyanid	C ₇ H ₃ Br ₂ N ₃	289	Essigester	2.924	0.2141	0.2172	0.0227	48.73	49.31
20.	Syn-	"	"	"	2.910	0.2058	0.2103	0.0190	47.91	48.40
19 a.	Anti-m-Dibromdiazobenzolcyanid	C ₇ H ₃ Br ₂ N ₃	289	Chloroform	5.154	0.2111	0.2177	0.0227	53.62	54.24
19 b.	Anti-	"	"	"	2.968	0.2110	0.2180	0.0217	52.58	53.10
20 a.	Syn-	"	"	"	9.087	0.2019	0.2082	0.0182	58.36	58.36
20 b.	Syn-	"	"	"	4.948	0.2019	0.2071	0.0182	58.34	59.86
19 c.	Anti-m-Dibromdiazobenzolcyanid	C ₇ H ₃ Br ₂ N ₃	289	Benzol	6.000	0.1978	0.2030	0.0204	57.17	58.67
19 d.	Anti-	"	"	"	2.973	0.1968	0.2029	0.0204	61.01	62.92
20 c.	Syn-	"	"	"	9.466	0.1916	0.1958	0.0204	56.88	58.62
20 d.	Syn-	"	"	"	5.147	0.1908	0.1958	0.0204	55.39	56.58
19 e.	Anti-m-Dibromdiazobenzolcyanid	C ₇ H ₃ Br ₂ N ₃	289	" Bromnaphthalin	9.477	0.1981	0.2038	0.0204	55.14	56.60
19 f.	Anti-	"	"	"	4.836	0.1963	0.2016	0.0204	57.21	58.89
20 e.	Syn-	"	"	"	9.418	0.1936	0.1977	0.0204	56.72	58.27
20 f.	Syn-	"	"	"	4.836	0.1921	0.1966	0.0204	55.94	56.88

Die Zusammenstellung des gesammten Beobachtungsmaterials liess unter den bearbeiteten 20 Körpern zwei grundsätzlich verschiedene Arten erkennen. Diese beiden Kategorien sind in den vorstehenden Tabellen I und II getrennt aufgeführt.

In Bezug auf die aus Lösungen nach dem oben bezeichneten Berechnungsverfahren abgeleiteten Zahlenwerthe des Refractions- und Dispersions-Vermögens haben die Versuche zunächst gelehrt, dass man strenge zu unterscheiden hat zwischen Lösungen in ein und demselben Medium und solchen in verschiedenen Mitteln.

Der Einfluss der wechselnden Concentration, bei gleichbleibendem Lösungsmittel, ergibt sich bei den Körpern beider Kategorien als gleichartig. Man findet ausnahmslos, dass die Zahlenwerthe jeder einzelnen Verbindung von der innerhalb recht weiter Grenzen wechselnden Concentration sehr wenig abhängig sind. Und zwar zeigt sich diese Erscheinung bei allen hier benutzten, indifferenten, organischen Solventien. Die Differenzen im Brechungsvermögen eines Körpers, der in dem nämlichen Medium, aber in verschiedenen Concentrationen gelöst ist, erreichen in keinem einzigen Falle die Versuchsfehler, welche bei den homogenen Flüssigkeiten durch die ungleiche Qualität der Präparate verursacht werden können, etwa 3 Einheiten in der dritten Decimale der Werthe von η . Verhältnissmässig etwas grösser, aber nicht wesentlich, sind die Abweichungen hinsichtlich des Dispersionsvermögens $\eta_y - \eta_x$, welche für homogene Flüssigkeiten den Betrag von 0.0003 zu erreichen pflegen.

Hat sich so die Wirkungsgrösse wechselnder Concentration bei den hier bearbeiteten Versuchsojecten und Lösungsmitteln als eine zu vernachlässigende ergeben, so zeigte sich ganz anderes hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Natur der Medien auf das optische Verhalten ein und derselben gelösten Substanz. Aber auch in dieser Beziehung zeigen die Verbindungen der Tabelle I und II noch keine principielle Verschiedenheit.

Man findet, dass in weitaus den meisten Fällen sowohl das Refractions- als auch das Dispersions-Vermögen eines Körpers, wenn er in verschiedenartigen Medien gelöst wird, sehr viel höhere Unterschiede aufweist, als dies bei unverändertem Solvens, aber wechselnder Concentration vorkommt. Die grosse Mehrzahl der Abweichungen überschreitet weit die vorher bezeichneten Fehlergrenzen, namentlich in Bezug auf das Dispersionsvermögen. In der ausführlichen Abhandlung ist ein Zusammenhang zwischen diesem specifischen Einfluss der verschiedenen Solventien und ihren und der gelösten Körper optischen Eigenschaften nachgewiesen.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass man das wahre Refractions- und Dispersions-Vermögen einer festen Substanz — im homogenen Zustande — aus demjenigen ihrer Lösungen nur mehr oder

minder näherungsweise ermitteln kann. Nichtsdestoweniger lassen sich isomere Verbindungen ganz gut in Lösungen spectrometrisch vergleichen, da chemisch indifferenten Solventien nicht in sehr abweichen- der Weise auf isomere Verbindungen einwirken.

Es zeigt sich nun, dass die hier untersuchten und als stereomer betrachteten Isomeren sich in manchen Fällen gleich (isospectrisch), in anderen verschieden (heterospectrisch) verhalten und dass dies nicht nur in Lösungen, sondern ebenso auch im homogenen Zustande stattfindet.

Prüft man die in Tabelle I vereinigten Ergebnisse, so lehrt ein Blick auf die drei letzten Columnen, dass alle hier angeführten isomeren Verbindungen unter einander sehr nahe gleiche Molekularrefraction zeigen und auch angenäherte, obwohl weniger genau übereinstimmende Molekulardispersion. Das Nämliche ergiebt sich natürlich in Bezug auf die nebenstehende specifiche Refraction und Dispersion π und $\pi_y - \pi_a$. Man ersieht aus diesen letzteren Zahlenwerthen zugleich am bequemsten, dass die Unterschiede im Refractionsvermögen bei den hier verglichenen Isomeren in keinem Falle die vorher bezeichnete Fehlergrenze (0.003) erreichen. In Bezug auf die Dispersionswerthe werden die Versuchsfehler, welche bei homogenen Flüssigkeiten vorkommen (0.0003), durch die hier bei einigen gelösten Isomeren auftretenden Differenzen allerdings überschritten, aber auch diese Abweichungen sind noch keine übermässigen, und vielleicht durch die schwierigere Bearbeitung von Lösungen erklärbar.

Die in Tabelle I zusammengestellten Stereomeren sind olefinische und aromatische Kohlenwasserstoffhaloide, Oxime und Hydrazone. Ihr annähernd isospectrisches Verhalten ist das nämliche, ob homogen oder in verschiedenartigsten Solventien gelöst und in Concentrationen zwischen 3 und 100 pCt., wenngleich mit der Natur der benutzten Medien die absoluten Zahlenwerthe der Constanten bei den gelösten Stereomeren zum Theil recht erheblich variiren.

Ganz andere Resultate ergeben sich nun bei dem Vergleich des Zahlenmaterials der Tabelle II.

Bei keinem einzigen Paare der hier verzeichneten Isomeren findet eine Uebereinstimmung des spectrometrischen Verhaltens statt. Das Refractionsvermögen zeigt in allen Fällen Abweichungen, welche die möglichen Versuchsfehler bei weitem überschreiten; noch grösser sind die Unterschiede hinsichtlich des Dispersionsvermögens. Auch hier erweist sich das Endresultat insofern unabhängig von der Qualität des benutzten Lösungsmittels und von der jeweilig eingehaltenen Concentration, als diejenige isomere Verbindung, welche in irgend einem Medium und in irgend einer Verdünnung die grösseren Constanten

ergeben hat, auch für jede andere Art des Solvens und der Concentration die grösseren Zahlenwerthe liefert.

Die Tabelle 2 enthält aromatische Säuren und ihre Ester und Diazocyanide. Ebenso wie die Säurepaare Zimmtsäure und Allozimmtsäure, Cinnamyliden- und Allocinnamyliden Essigsäure verhalten sich auch die Methylester und die Aethylester der beiden erstgenannten Säuren. Auch in ihren Estern besitzt die Zimmtsäure erheblich grössere Constanten als ihr Alloisomeres. Diese Feststellung ist wichtig: erstens, weil sich daraus ergiebt, dass das heterospectrische Verhalten dieser Säuren nicht an die Säureeigenschaft gebunden ist, sondern sich auch auf die Ester überträgt, zweitens, weil die an gelösten Körpern beobachteten Erscheinungen durch analoge Befunde bei homogenen Flüssigkeiten aufs Neue bestätigt werden.

Sehr bemerkenswerth ist nun der Umstand, dass bei allen diesen heterospectrischen Verbindungen das beständigeren, höher schmelzende und schwerer lösliche Isomere auch stets das grössere Refractions- und Dispersions-Vermögen besitzt, gleichgültig ob es sich um Säuren, Ester oder Diazocyanide handelt.

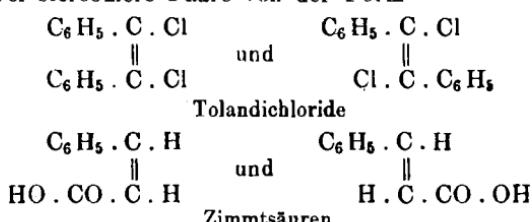
Wie schon eingangs erwähnt wurde, sind bereits früher von Gladstone, Knops, Eykman aliphatische Säuren, welche man für stereomer hält, resp. deren Ester, optisch untersucht worden; neuerdings hat auch Walden einige Beobachtungen dieser Art mitgetheilt. Es zeigte sich, dass auch olefinische Säuren, wie Fumar- und Malein-Säure, Mesacon- und Citracon-Säure u. s. w., resp. deren Ester, sich spectrisch von einander unterscheiden. Wenn auch die Unterschiede bei derartigen olefinischen, stereomeren Säuren geringer sind, als dies bei den aromatischen der Fall ist, und die Differenzen zum Theil noch innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler fallen, so ergiebt sich doch wieder das mit meinen eigenen Versuchen übereinstimmende Resultat, dass überall bei der beständigeren Modification die Constanten etwas grösser sind.

Man kommt daher zu dem Ergebnisse, dass unter den bisher als stereomer betrachteten Verbindungen sich zwei, optisch grundsätzlich verschiedene Kategorien erkennen lassen. Die Repräsentanten der einen erweisen sich, wie dies für raumisomere Gebilde von vornherein zu erwarten war, als von nahezu gleichem Refractions- und Dispersions-Vermögen, die anderen dagegen besitzen abweichendes Brechungs- und noch mehr differirendes Zerstreuungs-Vermögen.

Dieses Verhalten scheint keineswegs von dem aliphatischen oder aromatischen Charakter abhängig. Denn als isospectrisch erwiesen sich sowohl aliphatische, als aromatische Kohlenwasserstoffhaloïde, als heterospectrisch aliphatische und aromatische Säuren. Die Hydrazone und die Oxime schliessen sich dem isospectrischen Typus an, die Diazocyanide dagegen nicht diesem, sondern den heterospectrischen Säuren und Estern.

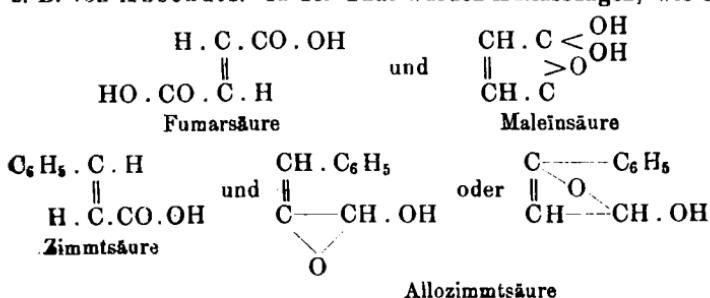
Obwohl im Vorstehenden ein ansehnliches Material mitgetheilt wurde, und ferner die Bestimmungen einer Reihe anderer Beobachter vorliegen, so bedarf das merkwürdige und gänzlich unerwartete Resultat doch entschieden noch weiterer experimenteller Bestätigung. Aus diesem Grunde möchte ich mich auch betreffs der Erklärung der bisherigen Befunde nur mit allem Vorbehalt und ohne jegliche Verbindlichkeit für künftige Ergebnisse ausdrücken.

Die obigen Beobachtungen lassen sich offenbar in verschiedener Weise interpretiren. Erstens könnte angenommen werden, dass es hinsichtlich der optischen Wirkung zweierlei Arten von Stereoomerie gebe. Obgleich dies nun a priori wenig wahrscheinlich aussieht und man zur Zeit auch wohl kaum einen stichhaltigen Grund angeben könnte, weshalb zwei stereomere Paare von der Form



sich optisch so ungleich verhalten sollten, so ist ja die Möglichkeit noch unbekannter Ursachen, und vielleicht der verschiedenen Wirksamkeit der ungleichen Atomgruppen, nicht in Abrede zu stellen. Darauf könnte ja möglicherweise auch die grössere Verschiedenheit unter aromatischen als unter aliphatischen stereomeren Säuren oder Estern beruhen.

Zweitens wäre aber in Betracht zu ziehen, dass die isospectrischen Isomeren, die Kohlenwasserstoffhaloïde, die Oxime und Hydrazone, wirklich nur stereomer, die heterospectrischen Säuren, Ester und Di-azocyanide dagegen structurisomer seien. Obwohl die letztere Annahme zur Zeit bei den meisten Chemikern Zweifeln begegnen dürfte, und dies allerdings nicht grundlos, so ist doch auch sie nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Für die Fumar- und Malein-Säure sind ja schon mehrfach structurverschiedene Formeln discutirt worden, wie z. B. von Anschütz. In der That würden Auffassungen, wie etwa



mit der Beobachtung übereinstimmen, dass die Maleinsäure, Allozimmtsäure und die anderen Verbindungen desselben labilen Typus geringere Refraction und Dispersion als die stabileren Isomeren besitzen. Ebenso ist ja für die isomeren Diazocyanide Structurisomerie im Sinne von



denkbar.

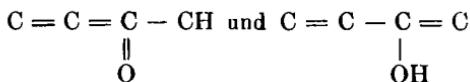
Ob eine der hier erwähnten Interpretationen, und eventuell welche, zutreffend ist, müssen weitere Untersuchungen lebren.

Zum Schluss möchte ich hier noch einen anderen Umstand berühren. Vergleicht man die beobachtete Molekular-Refraction und -Dispersion der im vorstehenden untersuchten Körper mit den aus den chemischen Formeln berechenbaren Werthen, so zeigt sich, dass nur bei den beiden ersten Verbindungen, olefinischen Kohlenwasserstoffhaloïden, Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Zahlenwerthen besteht. Bei allen übrigen Substanzen, sei es im homogenen flüssigen Zustande, sei es gelöst in irgend welchen Medien, überschreiten die beobachteten Zahlenwerthe die zur Zeit aus der chemischen Zusammensetzung a priori berechenbaren. Die Natur der Solventien ist hierbei von nebенächlicher Bedeutung, da die Differenzen unter den beobachteten Werthen ein und desselben Körpers bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel viel geringer sind, als die Abweichungen zwischen den Resultaten der Beobachtung einerseits und denjenigen der Berechnung nach der chemischen Formel anderseits.

Betrachten wir nun die Körper, bei denen sich dieser Mangel an Uebereinstimmung ergibt, näher, so zeigt sich die Ursache desselben sofort. Bei allen findet man nämlich eine Anhäufung optisch sehr wirksamer Atomcomplexe. So ist bei den Tolandichloriden eine Aethylengruppe beiderseits mit je einem Phenylrest direct verkettet. Nun ist schon längst durch Gladstone's, Eykman's u. A. und auch durch meine eigenen Arbeiten bekannt, dass eine unmittelbare Verknüpfung von Aethylen- und Phenyl-Gruppen die spectrometrischen Constanten der Körper ausserordentlich erhöht. Bei der Zimmtsäure, Allozimmtsäure und ihren Estern, ebenso bei der Cinnamyliden- und Allocinnamyliden-Essigsäure sind gleichfalls Aethylen- und Phenyl-Gruppen direct vereinigt. Ausserdem ist aber bei diesen Substanzen noch die Aethylengruppe unmittelbar mit einem optisch gleichfalls sehr wirksamen Carbonylrest verkettet. Dass alle α 1 Carbonsäuren, welche also die Gruppierung $\text{C} = \text{C} - \text{CO}$ aufweisen, auch die aliphatischen, ebenso die Aldehyde und Ketone von dieser Structur und namentlich alle derartigen Derivate der aromatischen

Reihe, erhöhte Constanten besitzen, ist aber durch meine früheren Untersuchungen längst bekannt. Die gefundenen, ausserordentlich hohen Molekular-Refractionen und -Dispersionen bei den in der vorliegenden Abhandlung untersuchten Verbindungen waren also keineswegs unerwartet, vielmehr mit absoluter Sicherheit vorauszusehen.

Bei der Anwendung der spectrischen Untersuchungsmethode in der Terpenchemie, wo diese Methode als heuristisches Hülfsmittel sich ja so vielfach bewährt hat und auch als solches allgemein anerkannt wird, ist es nun in neuster Zeit, und zwar bei den campherartigen Verbindungen, vorgekommen, dass die Resultate der spectrischen Diagnose und der chemischen Reaction sich nicht immer decken. Während ein solcher Körper chemisch als Keton funktionirt, verhält er sich in gewissen Fällen optisch als ein ungesättigter Alkohol (Enol). Dieser scheinbare Widerspruch wird wohl unter Umständen dadurch seine Erklärung finden, dass gewisse, der Tautomerisation fähige Oxyterpene sich in Lösungen tatsächlich ketisiren, während sie im homogenen Zustande Enole darstellen. In anderen Fällen aber wird die scheinbare Divergenz der optischen und der chemischen Ergebnisse vielleicht auf den vorher erwähnten constitutiven Einflüssen beruhen. Ich habe bereits in der Discussion eines Vortrages des Hrn. Knoevenagel bei der diesjährigen Naturforscherversammlung darauf hingewiesen, dass gewisse ungesättigte Terpenketone durch die benachbarte ($\Delta 1$) Stellung der Aethylen- und der Carbonyl-Gruppe erhöhte Molekularrefraction acquiriren und dadurch optisch als ungesättigte Alkohole erscheinen könnten, indem das spectrische Aequivalent der Complexe



annähernd gleich wird. Man darf erwarten, dass sich diese feineren constitutiven Unterschiede durch Combination der chemischen und der spectrischen Methoden werden feststellen, und dass sich so z. B. wird nachweisen lassen, ob ein ungesättigtes Terpenketon der Form $\Delta 1$ angehört, ob also die Aethylen- und die Carbonyl-Gruppe benachbart sind oder nicht.

Heidelberg, im December 1896.
