

0.1897 g Sbst.: 0.2734 g CO<sub>2</sub>, 0.0482 g H<sub>2</sub>O. — 0.1044 g Sbst.: 32.5 ccm N über 33-proz. KOH (17°, 769 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 39.46, H 2.65, N 36.85.  
Gef. » 39.16, » 2.84, » 36.64.

Das Präparat war ganz farblos und zeigte alle Eigenschaften des Xanthins. Insbesondere gab es nach der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat sehr schön die Murexid-Reaktion, was bekanntlich das Guanin nicht tut.

Die Ausbeute an analysenreinem Xanthin betrug durchschnittlich 50% der Theorie. Der Verlust scheint durch weitere hydrolytische Prozesse bei dem langen Kochen mit der Säure bedingt zu sein.

Als Darstellungsmethode für Xanthin kommt deshalb das Verfahren gegenüber der rascheren Wirkung der salpetrigen Säure in heißer schwefelsaurer Lösung kaum in Betracht.

### 128. K. Auwers und F. Eisenlohr: Zur Frage der Konstitutionsbestimmung auf spektrochemischem Wege.

(Eingegangen am 14. Februar 1910.)

Obwohl in neuerer Zeit den Beziehungen, die zwischen der Konstitution organischer Verbindungen und deren Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen bestehen, von den Chemikern erhöhte Beachtung geschenkt wird, herrscht doch noch große Unsicherheit darüber, wie weit die Ergebnisse spektrochemischer Untersuchungen für Konstitutionsbestimmungen verwendet werden können und dürfen. Bekanntlich hat sich vor allem J. W. Brühl, auf der von Biot und Arago, Dulong, Gladstone und Landolt geschaffenen Grundlage weiterbauend, um die Erforschung jener Beziehungen mit Erfolg bemüht, so daß man ihn, ohne den Verdiensten anderer Forscher, die vor und neben ihm auf diesem Gebiet tätig gewesen sind, unrecht zu tun, als den Begründer der spektrochemischen Konstitutionsbestimmung bezeichnen darf. In der Tat gestatten die von Brühl auf Grund eigener und fremder Beobachtungen aufgestellten Regeln<sup>1)</sup> über das optische Verhalten ungesättigter Verbindungen nicht nur, wie seit langem allgemein anerkannt, den Sättigungsgrad solcher Körper zu bestimmen, sondern sie geben auch eine Entscheidung darüber, ob konjugierte

<sup>1)</sup> Vergl. besonders diese Berichte **40**, 878, 1153 [1907].

Doppelbindungen vorliegen, vorausgesetzt, daß diese Regeln unter allen Umständen und in vollem Umfange gelten.

Hier aber beginnt der Zweifel und die Meinungsverschiedenheit. In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben, die den Brühlschen Regeln widersprechen. In vielen Fällen wird Fehlerhaftigkeit der Bestimmungen oder Unreinheit der Verbindungen die Ursache hierfür sein, so daß diese Widersprüche nur scheinbar bestehen. Verschiedentlich hat bereits der Versuch derartige Vermutungen bestätigt. In anderen Fällen handelt es sich aber um Substanzen, die zweifellos rein waren und von verschiedenen Forschern mit dem gleichen, von jenen Regeln abweichenden Ergebnis untersucht worden sind. Hier liegt unzweifelhaft ein Moment der Unsicherheit vor, und dies mag manche Chemiker veranlassen, auch heute noch den Wert der Spektrochemie für die Ermittlung feinerer Konstitutionsunterschiede zu unterschätzen.

Aber auch das Umgekehrte geschieht. Während Brühl jederzeit nachdrücklich betont hat, daß chemische und spektrochemische Untersuchung Hand in Hand gehen und sich gegenseitig kontrollieren und ergänzen müssen, hat man in den letzten Jahren mehrfach schwierige Konstitutionsfragen allein auf optisch-chemischem Wege zu entscheiden gesucht, ohne die möglichen Fehler der Methode zu erwägen, und ohne die Bedenken genügend zu berücksichtigen, die gegen die gewählte Konstitutionsformel vom chemischen Standpunkt aus erhoben werden konnten. In dieser Einseitigkeit liegt unseres Erachtens eine große Gefahr für die Methode; denn sie kann leicht, wie es nach unserer Ansicht bereits der Fall gewesen ist, zu Irrtümern führen und dadurch das Vertrauen zu der Methode erschüttern.

Eine ausgiebige Verwertung der spektrochemischen Methode zur Aufklärung der Konstitution leicht veränderlicher Substanzen, die gegen chemische Eingriffe empfindlich sind, ist zweifellos zu wünschen; Vorbedingung hierfür ist jedoch, daß wir möglichst genau über den Grad ihrer Zuverlässigkeit unterrichtet sind; daß wir wissen, was die Methode leisten kann, und wo die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit liegen.

Bei der Wichtigkeit dieser Frage haben wir uns zu einer eingehenden Prüfung der in Betracht kommenden Verhältnisse entschlossen. Wir haben uns dabei zunächst auf das folgende Problem beschränkt, das bekanntlich in der Chemie der Terpene und sonstigen hydroaromatischen Verbindungen eine besondere Rolle spielt: Mit welchem Grad von Sicherheit läßt sich mit Hilfe der Mol-Refraktion und -Dispersion das Vorhandensein oder das Fehlen konjugierter Doppelbindungen beliebiger Art feststellen?

Um diese Frage beantworten zu können, mußte man Folgendes ermitteln:

1. Werden optische Exaltationen ausschließlich durch »Konjugationen« hervorgerufen, oder können sie auch eine Folge anderer struktureller Eigentümlichkeiten des Moleküls sein?
2. Bedingen konjugierte Doppelbindungen unter allen Umständen eine abnorme Erhöhung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens?
3. Läßt sich im Falle der Verneinung der zweiten Frage mit Sicherheit voraussehen, in welchen Substanzen Konjugationen eine Exaltation bewirken werden, und in welchen nicht?
4. Kann die Erkennung vorhandener optischer Exaltationen durch irgend welche Umstände verhindert werden?

Bei unserer Untersuchung haben wir zunächst von allen Verbindungen abgesehen, die außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente enthalten, desgleichen von allen heterocyclischen Substanzen. Auch von den Benzolderivaten, die ein eigenes Studium erfordern, haben wir vorläufig nur eine Reihe einfacher Substitutionsprodukte mit einer kohlenstoffhaltigen Seitenkette, in erster Linie Styrole, berücksichtigt, dagegen z. B. alle Phenolderivate außer Betracht gelassen. Endlich haben wir auch alle Untersuchungen ausgeschieden, die nicht an homogenen Flüssigkeiten, sondern an Lösungen angestellt worden sind, da der Einfluß der Medien Komplikationen hervorrufen kann.

Auch bei dieser Beschränkung war eine recht beträchtliche Arbeit zu leisten, damit die oben gestellten Fragen mit genügender Sicherheit beantwortet werden konnten, denn es war nötig, ein sehr umfängliches, weit zerstreutes Material zu sammeln und zum großen Teil nachzurechnen oder neu zu berechnen, ferner zahlreiche Angaben durch eigene Versuche an frisch dargestellten Substanzen zu kontrollieren und endlich eine Reihe noch unbekannter Verbindungen für die Zwecke dieser Arbeit herzustellen und zu untersuchen.

Eine wesentliche Unterstützung wurde uns durch das liebenswürdige Entgegenkommen der Firma Schimmel & Co. geboten, die uns eine Reihe zum Teil schwer zugänglicher Verbindungen in vorzüglicher Reinheit zur Verfügung stellte. Einige andere Präparate verdanken wir der Gefälligkeit der Firma Haarmann & Reimer, der Höchster Farbwerke und des Hrn. Merling. Allen Spendern sagen wir unseren aufrichtigen Dank.

Wir können hier nur die Hauptergebnisse unserer Untersuchung kurz mitteilen und durch einige Beispiele belegen; das sehr umfangreiche Material, das den folgenden Ausführungen zur Grundlage dient, soll demnächst an anderer Stelle in einer Form veröffentlicht werden,

die eine genaue Nachprüfung unserer Arbeit und ihrer Schlüsse gestattet.

1. Literaturangaben, aus denen man auf eine abnorm hohe Mol-Refraktion von Substanzen ohne konjugierte Doppelbindungen schließen könnte, finden sich recht häufig.

Bei einem Teil der Fälle handelt es sich nur um eine scheinbare Anomalie, hervorgerufen durch die Größe der Molekulargewichte jener Verbindungen. Nehmen wir an, daß bei der optischen Untersuchung zweier homologer Körper infolge der unvermeidlichen Versuchsfehler die spezifische Refraktion um einen gleichen kleinen Betrag zu hoch gefunden worden sei, so werden die Fehler der molekularen Refraktion im Verhältnis der Molekulargewichte zu einander stehen. Ebenso wird die Mol-Refraktion bei einem hochmolekularen Körper höher als der theoretische Wert ausfallen, wenn die Atomrefraktion eines der häufig in seinem Molekül vorkommenden Elemente, etwa die des Kohlenstoffs oder des Wasserstoffs, nur eine Kleinigkeit zu niedrig angenommen worden ist.

Es empfiehlt sich daher, bei Untersuchungen, in denen das relative Brechungsvermögen von Substanzen mit verschieden hohem Molekulargewicht verglichen werden soll, statt der Mol-Refraktionen den hundertfachen Wert der spezifischen Refraktion, für die wir die Zeichen  $\Sigma_z$ ,  $\Sigma_D$  usw. vorschlagen, zum Vergleich zu benutzen. Man erhält diese Größen durch Multiplikation der theoretischen und der gefundenen Mol-Refraktionen mit dem Faktor  $\frac{100}{\text{Mol.-Gew.}}$ . Die Exaltationen dieser Werte sind direkt vergleichbar.

Wie zweckmäßig die Benutzung dieser Größe beispielsweise in homologen Reihen ist, und wie sie scheinbare Anomalien zum Verschwinden bringt, läßt die folgende kleine Tabelle über einige homologe Phenoläther zur Genüge erkennen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In einer soeben (diese Berichte 43, 173 [1910]) erschienenen Arbeit von Rupe und Bürgin wird bemerkt, daß der Kohlenwasserstoff



eine verhältnismäßig viel bedeutendere Exaltation im Brechungsvermögen aufweise als das Styrol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ ; nämlich für  $M_D + 2.14$  statt  $+0.90$  beim Styrol. Vergleicht man aber die spezifischen Refraktionen, so findet man für  $\Sigma_D$  bei diesen beiden Körpern, deren Mol.-Gewichte 108 und 236 sind, die nahe bei einander liegenden Werte 0.92 und 0.83.

		M <sub>a</sub>			Σ <sub>a</sub>		
	Mol-Gew.	Ber.	Gef.	Diff.	Ber.	Gef.	Diff.
Anisol <sup>1)</sup>	108	32.54	32.68	+ 0.12	30.13	30.26	+ 0.13
Phenetol <sup>1)</sup>	132	37.11	37.38	+ 0.27	30.42	30.64	+ 0.22
Phenylisopropyläther <sup>2)</sup>	134	41.68	42.04	+ 0.34	30.62	30.87	+ 0.25
Phenylisoamyläther <sup>1)</sup>	158	50.83	51.34	+ 0.51	30.98	31.29	+ 0.31
Phenylcetyläther <sup>1)</sup>	514	101.11	102.42	+ 1.31	32.20	31.79	+ 0.41

Übrigens hat auch Brühl<sup>3)</sup> bei Vergleichung des relativen Brechungsvermögens verschiedener Körper vielfach die spezifische Refraktion statt der molekularen benutzt.

In vielen anderen Fällen angeblicher optischer Exaltation ohne Konjugation läßt bereits die Beschreibung der Substanzen erkennen, daß die Messungen mit unreinem Material ausgeführt oder die Dichten unrichtig bestimmt worden sind; mitunter liegen auch Rechenfehler vor.

Soweit unsere Nachforschungen reichen, sind zurzeit nur zwei Gruppen von Verbindungen mit abnorm erhöhter Mol-Refraktion bekannt, die keine konjugierten Doppelbindungen besitzen, nämlich die von Wallach erforschten Methenderivate,  $\text{--}:\text{C}\text{--}$ , mit semicyclischer Doppelbindung und die Verbindungen, in deren Molekülen ein Dreiring von Kohlenstoffatomen anzunehmen ist. Besonders stark ist die Exaltation, wenn der Dreiring mit einer Doppelbindung konjugiert ist. Bei den Trimethylenderivaten ist auch in einzelnen Fällen eine erhöhte Mol-Dispersion festgestellt, während die Methenverbindungen daraufhin noch nicht geprüft worden sind. Eine weitere optische Untersuchung beider Körpergruppen ist übrigens wünschenswert.

Ob auch Tetramethylenderivate optische Exaltationen aufweisen, ist noch zweifelhaft; auf keinen Fall werden sie bedeutend sein.

2. Daß nicht jede Art konjugierter Doppelbindungen Exaltationen hervorruft, ist bereits von Brühl erkannt worden, denn er fand, daß die Atomgruppierung O:C.C:O optisch unwirksam ist. Dagegen nahm Brühl bei Aufstellung seiner spektrochemischen Regeln an, daß die Systeme .C:C.C:C. und O:C.C:C. stets die Mol-Refraktion und -Dispersion erhöhen, mit alleiniger Ausnahme der »neutral konjugierten« Doppelbindungen des Benzolringes.

Über die Richtigkeit dieser Sätze geben die Ansichten der Forscher, die sich mit diesen Dingen beschäftigt haben, weit ausein-

<sup>1)</sup> Eykman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 184 [1893].

<sup>2)</sup> Eisenlohr, unveröffentlichte Beobachtungen.

<sup>3)</sup> Vergl. z. B. Ann. d. Chem. **200**, 139 [1880]; Ztschr. f. physikal. Chem. **1**, 30 [1887].

ander. Manche halten die Existenz von Substanzen, die eines jener beiden Systeme enthalten und doch optisch normal sind, für erwiesen, während andere jenen Beobachtungen Beweiskraft absprechen, da die Konstitution oder die Reinheit der fraglichen Substanzen zweifelhaft sei.

In einer Reihe von Fällen haben sich solche Zweifel als berechtigt erwiesen, wie beispielsweise die jüngsten Forschungen über das 1,3-Dihydrobenzol dargetan haben<sup>1)</sup>). Aber dies trifft nicht immer zu. Wir haben nämlich mit voller Sicherheit feststellen können, daß es tatsächlich Verbindungen gibt, die jene Arten von Konjugationen enthalten, dabei aber eine Mol-Refraktion besitzen, die entweder normal ist, oder deren Exaltation die Fehlergrenzen der Bestimmungen kaum überschreitet und daher praktisch bedeutungslos ist.

Wir stellen im Folgenden einige Beispiele zusammen, deren Zahl noch erheblich vermehrt werden könnte. Zum besseren Verständnis der Zahlen bemerken wir, daß man von einer bestimmten Grenze, von der an die Abweichung der gefundenen Mol-Refraktion von der berechneten anfängt abnorm zu sein, nicht gut reden kann, da ja, wie oben erwähnt, der Grad der Abweichung ceteris paribus mit der Größe des Mol.-Gewichts wächst. Eher läßt sich die Grenze bei den Größen  $\Sigma_a$  usw., dem Hundertfachen der spezifischen Refraktion, angeben. Man kann sagen, daß im allgemeinen die Versuchsfehler hier höchstens 0.25, in der Regel aber noch weniger betragen werden. Andererseits wird man geneigt sein, von einer unzweifelhaften Exaltation erst dann zu sprechen, wenn der Überschuß der für  $\Sigma$  gefundenen Werte die theoretischen um wenigstens 0.30—0.35 übertrifft. Auch muß in Rücksicht gezogen werden, ob ein derartiger Überschuß an einer Reihe von Präparaten regelmäßig gefunden worden ist, oder ob es sich nur um eine einzelne Bestimmung handelt, die mit zufälligen Fehlern behaftet sein kann.

Eine ganz andere Bedeutung haben Abweichungen von gleicher Größe bei den Mol-Dispersionen, da diese viel kleinere Werte darstellen als die Mol-Refraktionen. Hier wird man die Grenze, bis zu der der Wert  $\Sigma_g - \Sigma_a$ , das Hundertfache der spezifischen Dispersion, infolge von Versuchsfehlern und Unsicherheit einiger Konstanten von der Theorie abweichen darf, bei etwa 0.1 ziehen; Differenzen von 0.12—0.15 wird man bereits als Exaltationen bezeichnen dürfen. Um jedes Mißverständnis auszuschließen, haben wir die Abweichungen der Mol-Dispersionen stets auch in Prozenten ihrer theoretischen Werte angegeben; die Fehlergrenze liegt etwa bei 10%, die ausgesprochene Anomalie beginnt bei etwa 12—15% Abweichung.

---

<sup>1)</sup> Harries und v. Splawa-Neyman, diese Berichte 42, 693 [1909].

Tabelle I.

		M <sub>D</sub> ber. gef.	M <sub>D</sub> ber. gef.	Exaltation für $\Sigma_D$	M <sub>T</sub> — M <sub>a</sub> ber. gef.	M <sub>T</sub> — M <sub>a</sub> $\Sigma_T - \Sigma_a$	Exaltation für $\Sigma_T - \Sigma_a$
Trimethylstyrol <sup>1)</sup>	CH < CH <sub>2</sub> > C < C — C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	49.05	49.55	+ 0.50 + 0.34	1.85	2.23	+ 0.37 + 0.25 = 21 %
$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -dimethylstyrol <sup>1)</sup>	CH < OH > CH > C < C — C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	53.66	54.26	+ 0.60 + 0.37	1.96	2.32	+ 0.36 + 0.23 = 18 %
Isopropyl-phenylketon <sup>1)</sup>	CH < OH > CH > C < C : O	45.03	45.58	+ 0.55 + 0.37	1.60	2.18	+ 0.58 + 0.39 = 36 %
Carvon <sup>1)</sup>	CH <sub>3</sub> .C < CH <sub>2</sub> > CH.C < CH <sub>3</sub>	45.45	45.90	+ 0.45 + 0.30	1.44	1.74	+ 0.30 + 0.20 = 21 %
$\beta$ -Oxycarbäthoxy- $\alpha$ , $\beta$ -crotonsaureäthylester <sup>2)</sup>	CH <sub>3</sub> .C:CH.C:O C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O.CO.O	48.55	48.97	+ 0.42 + 0.21	1.29	1.54	+ 0.25 + 0.12 = 19 %
$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -oxycarbäthoxy- $\alpha$ , $\beta$ -crotonsaureäthylester <sup>2)</sup>	CH <sub>3</sub> .C : C — C:O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O.CO.O	57.75	57.75	+ 0.00 + 0.00	1.60	1.68	+ 0.08 + 0.04 = 5 %
Itaconsäurediamylester <sup>3)</sup>	CH <sub>3</sub> :C — C : O C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> O.CO.CH <sub>3</sub>	74.49	74.92	+ 0.53 + 0.20	—	—	—

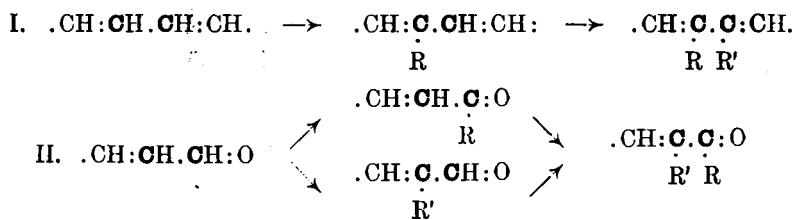
<sup>1)</sup> Eigene Versuche. <sup>2)</sup> Brühl, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 154 [1894]. <sup>3)</sup> Wieland, Ztschr. f. physikal. Chem. 20, 382 [1896].

Auf die Tatsache, daß die Mol-Dispersionen dieser Verbindungen, soweit Bestimmungen darüber vorliegen, im Gegensatz zu den ganz oder annähernd normalen Mol-Refraktionen fast stets abnorm erhöht sind, kommen wir noch zurück.

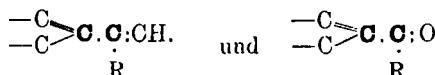
3. Nachdem zweifellos erkannt war, daß bestimmte Konjugationen, die im allgemeinen optische Exaltationen hervorrufen, in zahlreichen Körpern dies nicht oder nur in beschränktem Maße tun, war natürlich die Frage von besonderer Bedeutung, ob hier eine bestimmte Gesetzmäßigkeit erkennbar sei. Glücklicherweise ist dies der Fall.

An einem sehr ausgedehnten Beobachtungsmaterial konnten wir feststellen, daß ganz allgemein der Zutritt von Seitenketten an die zentralen Kohlenstoffatome eines konjugierten Systems dessen optische Wirksamkeit herabsetzt; auch pflegt mit steigender Zahl derartiger Seitenketten die optische Anomalie der Substanzen, namentlich in Bezug auf ihr Brechungsvermögen, immer mehr verringert zu werden.

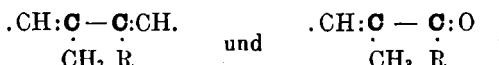
Die eben aufgestellte Grundregel scheint, wenn auch eine weitere Prüfung erwünscht ist, ausnahmslos zu gelten. Ob das Gleiche für die Zusatzregel gilt, ist noch zweifelhaft, da in der Literatur einige widersprechende Angaben vorliegen, deren Richtigkeit wir noch nicht nachprüfen konnten. Auf jeden Fall sind derartige Fälle selten; im allgemeinen sinkt also der exaltierende Einfluß konjugierter Systeme im Sinne der Reihenfolgen:



Dabei ist zu bemerken, daß auch eine Ringbindung, die in ein konjugiertes System eingreift, ebenso wie eine andere Seitenkette der optischen Exaltation entgegenwirkt; cyclische Verbindungen, die nach den Typen:



gebaut sind, ähneln daher in ihrem optischen Verhalten den entsprechenden acyclischen Substanzen:



Ob auch einzelne Atome, beispielsweise Halogenatome, die in eine Konjugation eintreten, in gleichem Sinne wirken, haben wir noch nicht geprüft.

Um lange Umschreibungen zu vermeiden, bezeichnen wir ein System konjugierter Doppelbindungen, das in der angegebenen Weise durch Substitution verändert worden ist, als eine »gestörte Konjugation«, da die Wirkung der Substituenten auf eine Beeinträchtigung oder Störung des optischen Effektes der Konjugation hinausläuft. Man kann also »ungestörte«, »einfach gestörte« und »mehr-fach gestörte« Konjugationen unterscheiden.

Übrigens können auch Substituenten, die an die endständigen Kohlenstoffatome einer Konjugation treten, deren optische Wirksamkeit vermindern, doch ist ihre Wirkung nach den bisherigen Beobachtungen in den verschiedenen Körperklassen sehr ungleich. Stark macht sich der Einfluß derartiger »seitlicher« oder »lateraler« Störungen in der Regel geltend, wenn bereits eine »zentrale« Störung in dem konjugierten System vorliegt. In diesem Fall kann durch Zutritt außenständiger Substituenten der noch vorhandene Rest optischer Anomalie unter Umständen völlig vernichtet werden; jedenfalls weisen Systeme wie:  $\begin{array}{c} \cdot\text{C}:\text{O} \cdot\text{C}:\\ \text{R} \quad \text{R}' \quad \text{R}'' \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \cdot\text{C}:\text{O} \cdot\text{C}:\\ \text{R} \quad \text{R}' \quad \text{R}'' \quad \text{R}''' \end{array}$  stets nur sehr geringe Exaltationen auf.

Betrachtet man jetzt noch einmal die Formeln der in Tabelle I zusammengestellten Verbindungen, so versteht man, warum diese Körper sämtlich ein normales oder nur wenig erhöhtes Brechungsvermögen besitzen, denn in allen Formeln sind die konjugierten Systeme mehrfach gestört. Liegen nur einfache Störungen vor, oder sind die Stammsubstanzen durch besonders hohe optische Exaltationen ausgezeichnet, so kommt es nicht, wie in jenen extremen Fällen, zu einer völligen oder fast völligen Aufhebung der Anomalie, sondern diese wird nur mehr oder weniger stark herabgedrückt. Dies ist der gewöhnliche Fall, für den bereits äußerst zahlreiche Beispiele bekannt sind. Ein paar Proben, die verschiedenen Körpergruppen entnommen wurden, sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt.

Beachtenswert ist wiederum, daß die Dispersion durchweg auch dann noch stark exaltiert ist, wenn nur eine mäßige Erhöhung der Refraktion vorhanden ist.

Noch ein Punkt von allgemeinerer Bedeutung ist hervorzuheben, nämlich die ungleiche Wirkung verschiedener Seitenketten. Es ist keineswegs gleichgültig, welches Radikal als störender Substituent in eine Konjugation eintritt, vielmehr kann man aus dem bis jetzt vorliegenden Material beispielsweise entnehmen, daß eine Alkoxygruppe,

Tabelle II.

		$M_D$	Exaltation für	$M_f - M_a$	Exaltation für				
		gef. ber.	$M_D$	$\Sigma_D$	$M_f - M_a$	$\Sigma_f - \Sigma_a$			
Hexadien-2,4 <sup>1)</sup>	$CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$	28.93	30.64	+ 1.71	+ 2.08	1.05	1.57	+ 0.52	+ 0.63 = 50 %
2,4-Dimethylpentadien-2,4 <sup>2)</sup>	$CH_3 \cdot C \cdot (CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3)$	33.53	34.20	+ 0.67	+ 0.70	1.17	1.43	+ 0.26	+ 0.27 = 25 %
Styrol <sup>2)</sup>	$CH < CH \cdot CH > C \cdot CH \cdot CH_3$	35.24	36.34	+ 1.10	+ 0.97	1.53	2.14	+ 0.61	+ 0.58 = 40 %
$\alpha$ -Methylstyrol <sup>2)</sup>	$CH < CH \cdot CH \cdot CH > C \cdot C \cdot CH_3$	39.85	40.49	+ 0.64	+ 0.55	1.63	2.11	+ 0.48	+ 0.41 = 29 %
Crotonaldehyd <sup>2)</sup>	$CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot O$	20.30	21.47	+ 1.17	+ 1.68	0.69	1.04	+ 0.35	0.50 = 51 %
$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ethyl-acrolein <sup>2)</sup>	$CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH \cdot C \cdot CH \cdot O$	29.51	30.52	+ 1.01	+ 1.03	0.91	1.24	+ 0.33	0.34 = 36 %
Crotonsäure <sup>3)</sup>	$CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot C \cdot O$	21.75	22.63	+ 0.88	+ 1.02 <sup>3)</sup>	—	—	—	—
Tiglinsäure <sup>3)</sup>	$CH_3 \cdot CH \cdot C \cdot O$	26.32	26.96	+ 0.64	+ 0.64 <sup>3)</sup>	—	—	—	—
Zimtsäureäthylester <sup>4)</sup>	$CH < CH \cdot CH > C \cdot CH \cdot CH \cdot C \cdot O$	50.92	54.24	+ 3.32	+ 1.89	1.88	3.82	+ 1.94	+ 1.10 = 103 %
$\beta$ -Methyldimtsäureäthyester <sup>2)</sup>	$CH < CH \cdot CH > C \cdot C \cdot CH \cdot C \cdot O$	55.52	57.90	+ 2.38	+ 1.25	1.99	3.24	+ 1.25	+ 0.66 = 63 %
Benzalaceton <sup>2)</sup>	$CH < CH \cdot CH > C \cdot CH \cdot CH \cdot C \cdot O$	44.63	48.41	+ 3.78	+ 2.59	—	—	—	—
$\gamma$ -Benzal-methyläthylketon <sup>2)</sup>	$CH < CH \cdot CH > C \cdot CH \cdot C - C \cdot O$	49.23	52.43	+ 3.20	+ 2.00	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Brühl, diese Berichte 41, 3713 [1908].<sup>2)</sup> Eigene Versuche.<sup>3)</sup> Eykman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 161 [1893].

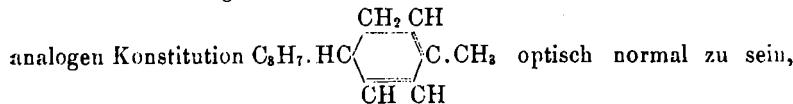
wie  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  usw. die exaltierende Wirkung einer Konjugation kräftiger herabsetzt als ein Hydroxyl oder ein Alkyl.

Als Beispiele hierfür führen wir die folgenden drei Gruppen analog gebauter Verbindungen an (siehe Tabelle III).

An anderer Stelle wollen wir versuchen, an der Hand des Beobachtungsmaterials zu zeigen, wie man auf Grund des zum Teil bereits ziemlich sicher bekannten optischen Wirkungswertes einerseits der verschiedenen konjugierten Systeme, andererseits der »störenden« Substituenten annähernd zahlenmäßig voraussagen kann, ob und wieweit sich das Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen bestimmter Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen von dem normalen Wert entfernen wird. Ohne weiteres leuchtet jedoch ein, daß infolge der geschilderten Verhältnisse eine scharfe Grenze zwischen optisch normalen und abnormen Körpern nicht bestehen kann, beide Gruppen vielmehr allmählich in einander übergehen. Für die Anwendung der Spektrochemie zu Konstitutionsbestimmungen ist dieser Punkt besonders zu beachten, wenn man sich nicht der Gefahr von Irrtümern aussetzen will.

Die Aufdeckung der geschilderten Gesetzmäßigkeiten macht eine große Zahl von Beobachtungen verständlich, die bisher unerklärlich waren und die Zuverlässigkeit spektrochemischer Konstitutionsbestimmungen fraglich erscheinen ließen.

Ein Beispiel hierfür bietet a. a. das  $\alpha$ -Phellandren. Während andere Terpene mit konjugierten Doppelbindungen die nach den Brühlschen Regeln zu erwartenden Exaltationen zeigten, schien nach älteren Beobachtungen von Wallach<sup>1)</sup> das Phellandren trotz seiner



denn  $M_D$  wurde zu 45.54 und 45.22 statt ber. 45.24 gefunden. Später erhielt Wallach<sup>2)</sup> den etwas höheren Wert 45.61, der aber auch noch verhältnismäßig zu niedrig erscheinen mußte. Jetzt fällt dieser Wert nicht mehr auf, da das Phellandren eine gestörte Konjugation besitzt.

Wir haben übrigens an einem Schimmelschen Präparat Wallachs neuere Beobachtung bestätigen können, denn wir fanden  $M_D = 45.63$ , also eine Exaltation von 0.41, oder von +0.3 für  $\Sigma_D$ . Noch deutlicher beweist die früher noch nicht bestimmte Moldispersion des Körpers das Vorhandensein einer Konjugation, denn der Überschuß des gefundenen über den berechneten Wert beträgt +0.30 oder +17%. Das optische Verhalten des Phellandrens ist also im Einklang mit der Wallachschen Formel.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 287, 383 [1895]; 336, 12 [1904].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 359, 283 [1908].

Tabelle III.

		M <sub>D</sub> ber.	M <sub>D</sub> gef.	Exaltation für Σ <sub>D</sub>	M <sub>T</sub> — M <sub>a</sub> ber. gef.	M <sub>T</sub> — M <sub>a</sub> Exaltation für Σ <sub>T</sub> — Σ <sub>a</sub>
Crotonaldehyd <sup>1)</sup>	CH <sub>3</sub> .CH:CH.CH:O	20.30	21.47	+ 1.17	+ 1.68	0.69 + 0.35 + 0.50 = 51 %
	CH <sub>3</sub> .CH:CH.C:O CH <sub>3</sub>	24.91	25.78	+ 0.87	+ 1.04	0.80 + 0.29 + 0.35 = 36 %
Athyldenaceton <sup>1)</sup>	CH <sub>3</sub> .CH:CH.C:O	21.75	22.63	+ 0.88	+ 1.02 <sup>2)</sup>	— — —
	OH					
Crotonsäure <sup>3)</sup>	CH <sub>3</sub> .CH:CH.C:O	31.19	31.68	+ 0.49	+ 0.43	0.92 + 0.14 + 0.12 = 15 %
	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>					
Benzaldehyd <sup>4)</sup>	CH<CH:CH>C.CH:O	31.22	32.02	+ 0.80	+ 0.75	1.26 + 0.59 + 0.55 = 47 %
	CH<CH:CH>C.C:O CH <sub>3</sub>	35.82	36.34	+ 0.52	+ 0.43	1.38 + 0.44 + 0.37 = 32 %
	CH<CH:CH>C.C:O OCH <sub>3</sub>	37.51	37.80	+ 0.29	+ 0.21	1.39 + 0.37 + 0.27 = 27 %
Zimtaldehyd <sup>5)</sup>	CH<CH:CH>C.OH:CH.CH:O	41.03	45.21	+ 4.18	+ 3.17	1.65 + 2.52 + 1.91 = 153 %
Benzalacetone <sup>1)</sup>	CH<CH:CH>C.CH:CH.C:O CH <sub>3</sub>	44.63	48.41	+ 3.78	+ 2.59	— — —
	CH<CH:CH>C.CH:CH.C:O OCH <sub>3</sub>	46.32	49.31	+ 2.99	+ 1.85	1.77 + 1.90 + 1.17 = 107 %

<sup>1)</sup> Eigene Versuche.<sup>2)</sup> Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 131 [1894].<sup>3)</sup> Eymann, Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 161 [1893].<sup>4)</sup> Brühl, Ann. d. Chem. **235**, 8 [1886].<sup>5)</sup> Brühl, a. a. O., S. 18.<sup>6)</sup> Brühl, Zeitschr. für physikal.<sup>•1)</sup> Werte für M<sub>a</sub> und Σ<sub>a</sub>.

Der Einfluß von Störungen der Konjugationen macht sich auch dann geltend, wenn der störende Substituent selbst eine Doppelbindung enthält und durch seinen Eintritt die Zahl der Konjugationen im Molekül erhöht wird. Dieser Fall liegt in den sogen. »gekreuzten Doppelbindungen« vor. Verbindungen, die ein System von drei hinter einander angeordneten Doppelbindungen, wie  $\text{CII:C.C:C.C:C}$  und  $\text{CH:C.C:C.C:O}$ , enthalten, zeichnen sich durch besonders stark erhöhtes Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen aus, wofür das Phenylbutadien,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH:CH.CH:CH}_2$ , der Zimtaldehyd, die Zimtsäure samt ihren Estern und ähnliche Substanzen bekannte Beispiele sind. Sind dagegen die drei Doppelbindungen gekreuzt, so ist die Exaltation viel geringer und bleibt sogar hinter denjenigen der Stammsubstanz mit nur zwei Konjugationen zurück. Als Beispiele mögen die drei folgenden Paare zusammengehöriger Verbindungen dienen (siehe Tabelle IV).

Mit dieser Feststellung des optischen Effektes gekreuzter Doppelbindungen finden gleichfalls manche früheren anscheinenden Widersprüche ihre Erklärung. So hat der eine<sup>1)</sup> von uns seinerzeit darauf hingewiesen, daß zwar das  $\text{J}^{1,3}\text{-Dihydro-}\gamma\text{-xylol}$  (vergl. das dritte Paar der Tabelle) die erwartete Exaltation in Refraktion und Dispersion zeigt, daß aber der Methylester der zugehörigen Säure (vergl. Tabelle) auffallenderweise völlig normales Brechungs-, und nur wenig erhöhtes Zerstreuungs-Vermögen besitze. Es ist jetzt völlig verständlich, daß die Anomalie im Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs durch den Eintritt des Radikals  $\text{COOCH}_3$  in die Konjugation zum Verschwinden gebracht wird, während andererseits ein Rest von Anomalie in der Dispersion des Esters deutlich darauf hinweist, daß die angenommene Formel richtig ist.

4. Es bleibt noch zu untersuchen, ob in Wirklichkeit vorhandene oder mit Bestimmtheit zu vermutende Exaltationen trotz sorgfältigen Arbeitens übersehen oder nicht nachgewiesen werden können.

Die erste Ursache hierfür könnte natürlich ungenügende Reinheit der untersuchten Substanz bilden, denn schon eine kleine Beimengung eines spezifisch schwereren Körpers kann feinere Unterschiede in der Mol-Refraktion verwischen, während die Mol-Dispersion davon weniger berührt wird. Einen sicheren und allgemeinen Schutz gegen diese Gefahr gibt es selbstverständlich nicht. Hat man Grund zu irgend welchem Zweifel, so ist es nötig, wenn irgend möglich, die Substanz auf verschiedene Weise zu reinigen, noch besser, sie auf verschiedenen Wegen darzustellen und die einzelnen Präparate vergleichend optisch zu untersuchen.

---

<sup>1)</sup> Auwers, diese Berichte 41, 1881 [1908].

Tabelle IV.

		$M_D$ gef. ber.	Exaltation für $\Sigma_D$	$M_T - M_a$ ber. gef.	$M_T - M_a$ Exaltation für $\Sigma_T - \Sigma_a$
Athylidenaceton <sup>1)</sup>	$CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot C:O$ $CH_3$	24.91	25.78 + 0.87	+ 1.04 0.80	+ 0.29 + 0.35 = 36 %
Athylidenacetessigester <sup>1)</sup>	$CH_3 \cdot CH \cdot C:O$ $O \cdot C \cdot CH_3$ $O \cdot C_2H_5$	40.58	41.23 + 0.65	+ 0.42 1.16	+ 0.31 + 0.20 = 27 %
Styrol <sup>1)</sup>	$CH < CH \cdot CH > C \cdot CH: CH_3$ $CH < CH \cdot CH > C \cdot C: CH_3$ $O: C \cdot OC_2H_5$	35.24	36.34 + 1.10	+ 0.97 1.53	+ 0.61 + 0.58 = 40 %
Atropasäureäthylester <sup>1)</sup>	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C: CH_3$ $O: C \cdot OC_2H_5$	50.90	51.52 + 0.62	+ 0.35 1.88	+ 0.30 + 0.17 = 16 %
1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3 <sup>2)</sup> )	$CH_3 \cdot C < CH_2 \cdot CH_2 > C \cdot CH_3$	36.03	36.92 + 0.89	+ 0.63 1.20	+ 0.51 + 0.47 = 43 %
Methylester der 1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3-carbonsäure-2 <sup>2)</sup> )	$CH_3 \cdot C < CH_2 \cdot CH_2 > C \cdot CH_3$ $O: C \cdot O \cdot CH_3$	47.11	46.94 - 0.17	- 0.10 1.45	1.63 + 0.18

<sup>1)</sup> Eigene Versuche.<sup>2)</sup> Auwers und Hessenland, diese Berichte 41, 1818 [1908].

Auwers, a. a. O., S. 1831.

Zweitens aber kann sich ein ursprünglich reiner Körper bereits vor der Untersuchung oder während ihr verändern. Der Fall, daß es sich dabei um eine Umlagerung in eine isomere Verbindung oder etwa um eine freiwillige Oxydation oder anderweitige Zersetzung handelt, kommt wohl vor, ist aber nach unseren Erfahrungen nicht sehr häufig; meist wird man auch eine sehr empfindliche Substanz bei genügend raschem Arbeiten noch mit gutem Erfolg untersuchen können. Weit gefährlicher ist die Polymerisation, der man oft vollkommen machtlos gegenüber steht. Es gibt Körper, die überhaupt nicht unpolymerisiert zur Messung gebracht werden können und daher nie die ihrer Konstitution entsprechenden optischen Werte liefern, da jede Polymerisation die Mol-Refraktion herabdrückt. Brühl hat schon vor langer Zeit auf den Einfluß der Polymerisation bei refraktometrischen Bestimmungen hingewiesen, und später ist dies auch von anderer Seite geschehen, aber wir möchten diese Fehlerquelle noch einmal mit ganz besonderem Nachdruck hervorheben, da ihre Häufigkeit und Gefährlichkeit offenbar immer noch vielfach unterschätzt wird.

Statt vieler Beispiele für das Gesagte geben wir hier nur ein besonders charakteristisches, das Cyclopentadien,  $\text{CH:CH} > \text{CH}_2$ .

Krämer und Spilker<sup>1)</sup> geben für diesen Körper folgende Konstanten an:

$$\text{Sdp.}_{160} = 41^\circ; d_4^{18.6} = 0.80475; n_D^{18.6} = 1.4446.$$

Daraus berechnet sich  $M_D = 21.83$ , statt ber. 22.23.

Statt der zu erwartenden Exaltation ergibt sich also eine Depression von — 0.40.

Einen ganz ähnlichen Wert für die Mol-Refraktion fand Eykman<sup>2)</sup>; dagegen eine sehr starke Exaltation für die Mol-Dispersion:

$$\text{Sdp.} = 41.5^\circ; d_4^{14.1} = 0.8035; n_\alpha^{14.1} = 1.44443; n_\gamma^{14.1} = 1.46539.$$

Ber. $M_\alpha = 22.23$	$M_\gamma - M_\alpha = 0.46$
Gef. » = 21.72	» = 0.88
— 0.49	+ 0.42 = 91%.

Wir selbst stellten folgende Versuche an:

Dicyclopentadien wurde in einem Ladenburg-Kolben mit fünf Kugeln, die mit Glasperlen gefüllt waren, bis zum beginnenden Sieden der Flüssigkeit im Ölbad erhitzt und das übergehende Destillat in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen. Das Produkt wurde noch zweimal in der gleichen Weise übergetrieben und schließlich nochmals über Natrium destilliert. Unter einem Druck von 757 mm ging

<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 552 [1896]. <sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1211.

die eine Hälfte bei  $40.2^\circ - 40.8^\circ$  (I), die andere bei  $40.8^\circ - 41.6^\circ$  (II) über.

$$\text{I. } d_4^{16.1} = 0.8070. \quad \text{II. } d_4^{16.1} = 0.8085.$$

$$\text{I. } n_C = 1.44252, n_D = 1.44632, n_F = 1.45543, n_G = 1.46353 \text{ bei } 16.1^\circ.$$

$$\text{II. } \gg = 1.44252, \gg = 1.44627, \gg = 1.45538, \gg = 1.46318 \gg 16.1^\circ.$$

I.	Ber. $M_a = 22.12$	$M_D = 22.23$	$M_Y - M_a = 0.46$
Gef.	21.68	21.84	0.89
	- 0.44	- 0.39	+ 0.43 = 93%.
II.	Ber. $M_a = 22.12$	$M_D = 22.23$	$M_Y - M_a = 0.46$
Gef.	21.64	21.80	0.88
	- 0.48	- 0.43	+ 0.40 = 87%.

Ein neues, in ähnlicher Weise verarbeitetes, aber nur zweimal destilliertes Präparat gab folgende Werte:

$$\text{Sdp. } = 40 - 40.5^\circ; d_4^{16.3} = 0.8037.$$

$$n_C = 1.44217, n_D = 1.44622, n_F = 1.45518, n_G = 1.46333 \text{ bei } 16.3^\circ.$$

Daraus berechnet sich:

$$M_a = 21.65 (- 0.47); M_D = 21.97 (- 0.26); M_Y - M_a = 0.99 (+ 0.53 = 115\%).$$

Die Dichte dieses Präparats betrug, bezogen auf  $t = 20^\circ$ ,

10 Minuten nach einer erneuten Destillation	0.7999;
nach weiteren 20 Minuten	0.8036;
»      »      15      »	0.8047;
»      »      16 Stunden	0.8448.

Der Körper polymerisiert sich also bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit beträchtlicher Geschwindigkeit, und da dieser Vorgang bei der zur Reinigung der Substanz unvermeidlichen Destillation natürlich noch weit schneller vor sich geht, so ist die Gewinnung eines auch nur annähernd reinen monomolekularen Produkts nicht möglich<sup>1)</sup>.

Das Cyclopentadien ist aber gleichzeitig auch ein klassisches Beispiel dafür, daß die Anwesenheit konjugierter Doppelbindungen an der Mol-Dispersion weit leichter und sicherer erkannt werden kann als an der Refraktion. Während infolge des Anwachsens des spezifischen Gewichts bei der Polymerisation die Mol-Refraktionen des Körpers statt Exaltationen Depressionen ergeben, weist die von jenem Vorgang weit unabhängigeren Mol-Dispersion noch einen Überschuß von ungefähr 100% über den theoretischen Wert auf.

Nach Beantwortung der vier Vorfragen läßt sich nunmehr hinreichend sicher beurteilen, was die spektrochemische Methode für die

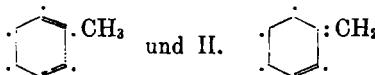
<sup>1)</sup>) Hr. Brühl teilte uns freundlichst mit, daß er seinerzeit ganz ähnliche Erfahrungen mit dem Cyclopentadien gemacht habe.

Erkennung der gegenseitigen Lage von Doppelbindungen zu leisten vermag.

Die Verhältnisse sind wesentlich verschieden, je nachdem die optische Untersuchung eine Exaltation der Mol-Refraktion und -Dispersion ergeben hat, oder nicht.

Im ersten Falle ist die Entscheidung meist leicht, da, wie gesagt, neben Konjugationen nur noch semicyclische Doppelbindungen und Dreiringe als exaltierende Momente in Frage kommen. Wo diese beiden letzteren Möglichkeiten ausgeschlossen sind, wird man — einwandsfreie Bestimmungen und reines Material selbstverständlich vorausgesetzt — aus dem optischen Befunde mit voller Sicherheit auf das Vorhandensein irgend welcher konjugierter Bindungen schließen dürfen.

Kommen nach der Bildungsweise eines Körpers für seine Konstitution mehrere Formeln mit konjugierten Doppelbindungen in Betracht, so kann weiter die gefundene Höhe der Exaltationen für die Auswahl einen Fingerzeig geben. Beispielsweise wird von zwei isomeren Hexadienen, die den Typen



entsprechen, das zweite voraussichtlich regelmäßiger größere Exaltationen aufweisen als das erste. Allerdings ist das vorliegende Beobachtungsmaterial noch zu dürftig und vor allem zu unsicher, als daß dies schon mit aller Bestimmtheit behauptet werden könnte; jedoch sprechen außer den Erfahrungen bei acyclischen Verbindungen auch Versuche, die im hiesigen Institut noch im Gange sind, für die Richtigkeit dieser Vermutung.

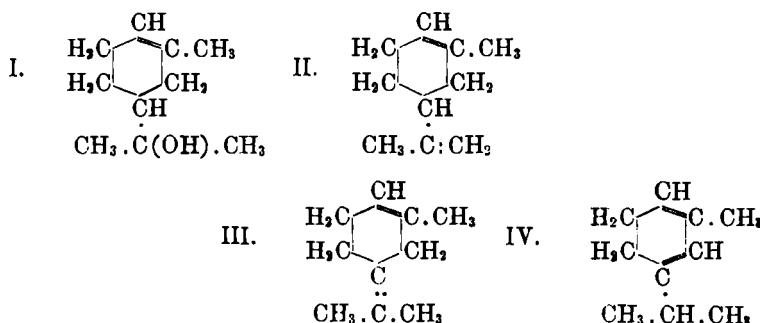
Muß mit dem Vorhandensein einer semicyclischen Bindung oder eines Dreirings oder beider gerechnet werden, so ist die Entscheidung schwieriger und in manchen Fällen zurzeit überhaupt nicht möglich; beispielsweise wenn zwischen zwei Formeln wie



zu wählen ist, von denen die eine zwei nicht konjugierte Doppelbindungen, darunter aber eine semicyclische, die zweite dagegen eine gestörte Konjugation enthält. Es mag sein, daß weitere optisch-chemische Untersuchungen, namentlich über die Dispersion solcher Gebilde, Auhaltspunkte für eine Unterscheidung liefern werden; vorläufig ist man in solchen Fällen ausschließlich auf rein chemische Methoden angewiesen.

Der umgekehrte Satz, daß Kohlenwasserstoffe, deren Moleküle weder eine Konjugation, noch eine semicyclische Doppelbindung, noch einen Dreiring enthalten, keine Anomalien im Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen zeigen, gilt, wie wir glauben, so allgemein, daß alle angeblichen Ausnahmen verdächtig erscheinen.

Als Beispiel führen wir das von Fisher und Perkin<sup>1)</sup> aus Dihydroisocarvestrenol (I) durch Wasserabspaltung gewonnene Iso-carvestren an, dem jene Forscher die Formel II ertheilen, obwohl sie selber das optische und chemische Verhalten der Verbindung mit dieser Formel wenig im Einklang finden.



Aus den Fisher-Perkinschen Bestimmungen berechnen sich nach der  $n^2$ -Formel folgende Werte:

$$M_\alpha = 45.39, \text{ statt } 44.97; M_\gamma - M_\alpha = 1.70, \text{ statt } 1.43.$$

Die Exaltation beträgt also für  $M_\alpha + 0.42$ , für  $M_\gamma - M_\alpha + 0.27$  oder für  $\Sigma_\alpha + 0.81$  und für  $\Sigma - \Sigma_\alpha + 0.20 = 19\%$ . Das sind Werte, die — Reinheit der Substanz und Richtigkeit der Bestimmung vorausgesetzt — Formel II ausschließen und vielmehr auf eine Formel mit semicyclischer Doppelbindung oder mit einer gestörten Konjugation hindeuten. Wir vermuten daher, daß die Wasserabspaltung aus dem Alkohol nicht in der von jenen Forschern angenommenen Weise stattgefunden hat, sondern unter Bildung eines *m*-Terpinols (III), das sich eventuell in die Verbindung IV umgelagert haben kann.

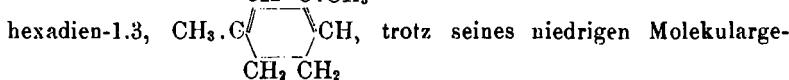
Vorsichtiger muß man mit den Schlußfolgerungen sein, wenn die optische Untersuchung normale Werte für die Mol-Refraktion ergeben hat, zumal wenn nicht gleichzeitig die Mol-Dispersion bestimmt wurde.

In erster Linie muß bei mehrfach ungesättigten Körpern immer mit der Möglichkeit einer partiellen Polymerisation gerechnet werden, und zwar um so mehr, je einfacher die Verbindungen gebaut sind,

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 93, 1890 [1908].

denn erfahrungsgemäß polymerisieren sich in homologen Reihen im allgemeinen die Anfangsglieder am leichtesten.

Indessen spielen dabei auch Konstitutionsunterschiede eine Rolle. So scheint es z. B., als ob Kohlenwasserstoffe mit einer gestörten Konjugation sich langsamer polymerisieren als solche mit einem ungestörten System. Beispielsweise erwies sich das 1.3-Dimethyl-cyclo-



wichtiges als verhältnismäßig beständig, denn im Laufe von 40 Minuten stieg sein spezifisches Gewicht nur um 0.001 an; von 0.8365 auf 0.8375 bei 16.2°.

Wir haben indessen noch keine genauen vergleichenden Versuche über diesen Punkt angestellt und sprechen daher unsere Meinung nur mit Vorbehalt aus.

Nach den Erfahrungen, die an Verbindungen wie Cyclopentadien, Acrolein, Acrylsäure, Methacrylsäureester u. a. gemacht worden sind, bezweifeln wir, ob es möglich sein wird, das  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol absolut frei von Polymerisationsprodukten herzustellen, da schon seine Homologen wie das 1,3-Dihydro-*p*-xylol, das  $\alpha$ -Terpinen u. a. sehr zur Polymerisation neigen. Beginnende Polymerisation wird daher vielfach eine vielleicht vorhandene Exaltation des Brechungsvermögens ganz oder zum Teil verdecken können. Der beste Schutz gegen Irrtümer in solchen Fällen wird stets die Bestimmung der Mol-Dispersion sein, bei der sich in der Regel der Einfluß der Konjugationen auch unter ungünstigen Verhältnissen noch erkennen lassen wird.

Die zweite Schwierigkeit bietet die besprochene Wirkung von „Störungen“ der Konjugationen. Auch sie kann, wie gezeigt, sich so stark geltend machen, daß das Brechungsvermögen der untersuchten Substanz normal oder fast normal ist, und man glauben könnte, einen Körper ohne konjugierte Doppelbindungen vor sich zu haben. Nur wenn jede Möglichkeit des Vorhandenseins von gestörten Konjugationen ausgeschlossen ist, und man sich überdies überzeugt hat, daß die Substanz nicht in auffallendem Maße zur Polymerisation neigt, wird man unbedenklich von dem gefundenen normalen Brechungsvermögen auf das Fehlen konjugierter Doppelbindungen schließen dürfen. Andernfalls muß unbedingt auch die Mol-Dispersion zur Entscheidung herangezogen werden.

Einige Beispiele dafür, daß bei Unkenntnis oder Nichtbeachtung dieser Verhältnisse Konstitutionsbestimmungen auf rein spektro-chemischer Grundlage leicht unrichtig ausfallen können, sollen in der folgenden Mitteilung besprochen werden.

Unsere Untersuchungen haben somit ergeben, daß im Bereiche der von uns bis jetzt in Betracht gezogenen Körperklassen die Brühl-schen Regeln über den optischen Effekt konjugierter und nicht konjugierter Doppelbindungen grundsätzlich allgemeine Gültigkeit besitzen, daß sie jedoch einer Ergänzung durch die dargelegten Regeln über den optischen Einfluß von Störungen der Konjugationen bedürfen. Praktisch wird dadurch die Anwendbarkeit der Spektrochemie für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung etwas beschränkt, und im gleichen Sinne wirkt auch die so häufig auftretende Neigung zur Polymerisation.

Diesem Verlust auf der einen Seite steht aber auf der anderen Seite als weit höherer Gewinn die große Sicherheit gegenüber, mit der man nunmehr die optischen Daten für Konstitutionsbestimmungen häufig verwerten können wird. Außerdem ist mit Bestimmtheit zu erwarten, daß die Fälle, in denen die optische Methode zurzeit noch nicht zum Treffen einer sicheren Entscheidung zwischen verschiedenen Formeln ausreicht, um so mehr abnehmen werden, je gründlicher man durch weitere Forschung den Zusammenhang zwischen Konstitution und optischen Eigenschaften kennen lernen wird. Direkte Fehlschlüsse lassen sich bei der nötigen Vorsicht bereits jetzt vermeiden, und in vielen Fällen ermöglicht schon heute die Spektrochemie, zumal wenn man die Werte für die spezifische Refraktion und Dispersion mitberücksichtigt, eine so unzweideutige Feststellung der Konstitution, daß man von einer Bestätigung auf chemischem Wege abssehen kann. Freilich wird es sich fürs erste noch empfehlen, die Zuverlässigkeit der spektrochemischen Methode nach Möglichkeit durch die gleichzeitige chemische Untersuchung immer von neuem darzutun.

Einige Beispiele für den großen praktischen Nutzen der optischen Methode sollen demnächst mitgeteilt werden, sobald die betreffenden Untersuchungen auch nach der chemischen Seite hin zu Ende geführt sind.

Als weiteres Ergebnis unserer Untersuchungen möchten wir nochmals hervorheben, daß die von Brühl in die Wissenschaft eingeführte Mol-Dispersion grade bei dem jetzigen Stande der Dinge für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung noch wertvoller ist als die Mol-Refraktion. Alle die schädlichen Einflüsse, wie: Störungen der Konjugation, Polymerisation, infolge Beimengung spezifisch schwererer Körper oder infolge fehlerhafter Bestimmung zu hoch gefuudene Dichte usw., welche die Exaltationen der Molrefraktion bis zur Unkenntlichkeit herabdrücken können, machen sich bei der Mol-Dispersion bei weitem nicht so stark geltend. Nach unseren Erfahrungen ist es oft ein Kinderspiel, eine Exaltation

des Zerstreuungsvermögens festzustellen, wo der gleiche Nachweis für das Brechungsvermögen nur mit größter Schwierigkeit oder überhaupt nicht erbracht werden kann. Die regelmäßige Bestimmung der Mol-Dispersion ist daher dringend zu empfehlen, da in vielen zweifelhaften Fällen sie allein den Ausschlag geben kann.

Da manche Fachgenossen vielleicht nur durch den Mangel des hierfür erforderlichen Apparates an der Ausführung solcher Bestimmungen verhindert sind, erklären wir uns gern bereit, in Fällen, wo ein theoretisches Interesse vorliegt, diese Aufgabe zu übernehmen, und bitten um Zusendung von Präparaten. 2 g genügen in der Regel, zur Not auch weniger.

Wir beabsichtigen, unsere spektrochemischen Untersuchungen auf eine Reihe weiterer Probleme auszudehnen, die zum Teil auch bereits von Brühl behandelt worden sind, wie z. B. die sehr interessante Frage nach dem optischen Verhalten stereoisomerer Verbindungen, die Spektrochemie der Benzolderivate und manches andere. Es liegt uns jedoch völlig fern, irgendein Kapitel für uns in Beschlag nehmen zu wollen; wir würden uns im Gegenteil freuen, wenn auch von anderer Seite derartige Arbeiten ausgeführt würden, da nur durch das Zusammenwirken mehrerer eine gründliche Erforschung des großen Gebietes möglich ist.

In erster Linie wird es jedoch nötig sein, eine Revision einiger Refraktions- und Dispersions-Äquivalente vorzunehmen, denn die jetzt gebräuchlichen Werte sind zu einer Zeit berechnet worden, in der eine Reihe von Momenten, die auf das optische Verhalten organischer Verbindungen von Einfluß sind, noch nicht bekannt war. Auch sind bekanntlich die Werte für die Wasserstofflinien einerseits und für die Natriumlinie andererseits in verschiedener Weise abgeleitet worden, was gleichfalls Unzuträglichkeiten mit sich bringt, die bei feineren Bestimmungen störend wirken.

Die erforderlichen Arbeiten sollen alsbald im hiesigen Institut in Angriff genommen werden.

Greifswald, Chemisches Institut.