

129. K. Auwers und F. Eisenlohr: Bemerkungen über einige Fälle von Konstitutionsbestimmungen auf optischem Wege.

(Eingegangen am 14. Februar 1910.)

In der vorhergehenden Abhandlung wiesen wir darauf hin, daß in neuerer Zeit mitunter Konstitutionsbestimmungen auf optischem Wege versucht worden sind, die vom chemischen Standpunkt aus bedenklich erscheinen mußten. Auf Grund unserer nunmehr erweiterten Kenntnisse über die Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Verhalten läßt sich nachweisen, daß bei manchen dieser Versuche tatsächlich Irrtümer begangen sind, deren Ursachen jetzt klar liegen.

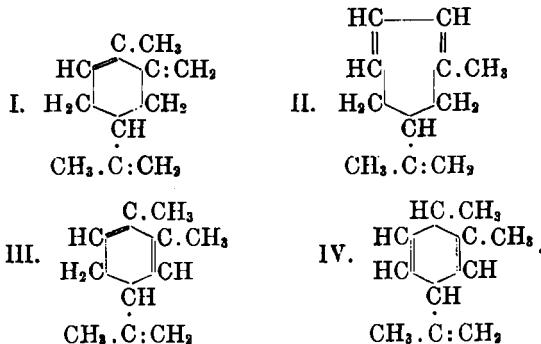
Um ähnliche Versehen nach Möglichkeit zu verhüten, gestatten wir uns, einige dieser Fälle hier kurz zu besprechen.

1. Aus Carvon wurde nach der Grignardschen Methode von Rupe und Liechtenhan¹⁾) ein Methyl-mentatrien gewonnen, das u. a. folgende Konstanten besaß:

$$\text{Sdp.}_{10} = 74-75^\circ; \text{d}^{20} = 0.8728; n_D^{20} = 1.5007.$$

$$\text{C}_{11}\text{H}_{16} \overline{\text{S}}. \text{Ber. M}_D 49.46. \text{ Gef. M}_D 49.93.$$

Die Autoren zogen für den Körper die Formeln I—III in Betracht, von denen ihnen aus verschiedenen Gründen die erste am meisten, die dritte am wenigsten wahrscheinlich erschien.



Klages und Sommer²⁾), die ebenfalls diese Substanz auf dem gleichen Wege erhalten hatten, bevorzugten umgekehrt gerade die Formel III, weil diese ihnen die leichte Umwandlung der Verbindung in 2-Methylcymol am einfachsten zu erklären schien.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1119 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 2306 [1906].

Klages und Sommer fanden:

$$\text{Sdp.}_{15} = 82-83^\circ; d_4^{21.1} = 0.8724; n_D^{21.1} = 1.5000. M_D \text{ } 49.86 (49.46)^1).$$

Später änderte jedoch Klages²⁾ seine Ansicht. Bei einer genaueren optischen Untersuchung des Methyl-mentatriens und einiger Homologen fand er, daß die Mol.-Refraktion und -Dispersion dieser Substanzen mit der der isomeren Cymolderivate annähernd übereinstimmte, und schloß daraus, daß in diesen Verbindungen keine »aktiven« konjugierten Doppelbindungen vorkommen könnten, sondern nur »isolierte« äthenoide Bindungen, die den »neutral« konjugierten Doppelbindungen des Benzolrings optisch äquivalent seien. Er nahm daher an, daß bei der Abspaltung von Wasser aus den Alkylcarveolen gleichzeitig eine Verschiebung der einen Doppelbindung im Ringe stattfinde und dem Methyl-mentatrien die Formel IV zukomme.

Dieser Ansicht schloß sich darauf auch Rupe³⁾ an; freilich mußte er, um die Reduzierbarkeit des Körpers durch naszierenden Wasserstoff zu erklären, annehmen, daß beim Kochen mit Natrium und Amylalkohol abermals eine Doppelbindung wandere, und zwar im entgegengesetzten Sinne unter Herstellung eines konjugierten Systems.

Um dieses Methyl-mentatrien aus eigener Anschauung kennen zu lernen, haben wir die Substanz aus Carvon sowohl nach Rupe mit Magnesiumjodmethyl, wie nach Klages mit Magnesiumbrommethyle dargestellt. Die Additionsprodukte wurden unter Eiskühlung durch Schwefelsäure zersetzt, durch Schütteln mit alkoholischem Kali von halogenhaltigen Verunreinigungen befreit und schließlich 1-2-mal im Vakuum über Natrium destilliert.

Die optische Untersuchung bestätigte die Beobachtungen von Rupe und Klages, wie die folgende Zusammenstellung zeigt. Die Bestimmungen I-II röhren von Rupe her, III-IV von Klages, V-VI von uns.

Sdp.	t	dt	n_a^t	n_D^t	n_B^t	n_β^t	n_γ^t
I. 74-75° (10)	20°	0.8728	—	1.5007	—	—	—
II. 75-76° (10)	20°	0.8747	—	1.50152	—	—	—
III. 82-83° (15)	21.1°	0.8724	—	1.5000	—	—	—
IV.	15°	0.8776	1.49803	1.50217	1.51260	1.52188	
V. 90-91.5° (21)	18.8°	0.8686	1.49451	1.49875	1.50888	1.51785	
VI. 89.2-89.4° (18)	19.0°	0.8738	1.49596	1.50124	1.51100	1.52071	

¹⁾ Die eingeklammerten kursiv gedruckten Zahlen bedeuten die theoretischen Werte.

²⁾ Diese Berichte 40, 2360 [1907].

³⁾ Diese Berichte 41, 1393 [1908].

Daraus berechnet sich:

	M_z			M_D			$M_\gamma - M_\alpha$		
	Ber.	Gef.	Exalt.	Ber.	Gef.	Exalt.	Ber.	Gef.	Exalt.
I.	—	—	—	49.46	49.93	+ 0.47	—	—	—
II.	—	—	—	—	49.91	+ 0.45	—	—	—
III.	—	—	—	—	49.86	+ 0.40	—	—	—
IV.	49.17	49.48	+ 0.26	—	49.79	+ 0.33	1.70	1.94	+ 0.24 = 12 %
V.	—	49.68	+ 0.51	—	50.11	+ 0.55	—	2.00	+ 0.30 = 15 %
VI.	—	49.45	+ 0.28	—	49.85	+ 0.39	—	2.07	+ 0.37 = 18 %
Mittel			+ 0.35			+ 0.43			+ 0.30 = 15 %

Berechtigen nun die gefundenen Mittelwerte zu der Annahme, daß die Verbindung keine Konjugation enthält? Zunächst ist zu bedenken, daß nach unseren Beobachtungen die Präparate des Körpers sich nur schwer völlig halogenfrei erhalten lassen, auch wenn man für ihre Darstellung Brommethyl statt Jodmetyl verwendet. Zweitens ist die Verbindung sehr unbeständig; denn erstens polymerisiert sie sich leicht, und zweitens hat sie, namentlich bei höherer Temperatur, die Neigung, sich in das isomere 2-Methylcymol umzulagern. Es ist daher kaum anzunehmen, daß eines der untersuchten Präparate ganz frei von den Produkten der Polymerisierung und Isomerisierung oder sonstigen Beimengungen gewesen ist; auf jeden Fall ist mit dieser Möglichkeit zu rechnen. Dann stellen aber die beobachteten Mol-Refraktionen Minimalwerte dar, die wahrscheinlich etwas zu niedrig ausfallen sind.

Nun enthalten Formel I und III eine zweifach gestörte Konjugation. Von derartigen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen wird man, nach dem, was wir jetzt wissen, auch in unverändertem Zustand nur eine sehr mäßige Exaltation im Brechungsvermögen erwarten dürfen. Die gefundenen Werte der Mol-Refraktion sind daher durchaus vereinbar mit diesen Formeln, während ein Körper von der Formel II ein weit stärker erhöhtes, eine Verbindung von dem Schema IV dagegen ein völlig normales Brechungsvermögen besitzen sollte.

Deutlicher noch sprechen, wie meist in solchen Fällen, die Werte der Mol-Dispersion. Die Annahme von Klages, daß Substanzen mit drei isolierten Doppelbindungen eine ähnliche mäßige Exaltation des molekularen Zerstreuungsvermögens aufweisen, wie sie den Benzolderivaten eigentlich ist, ist durch keine Tatsachen begründet. Auch Brühl, auf den sich Klages dabei bezieht, hat unseres Wissens dies niemals behauptet. Die im vorliegenden Fall unzweifelhaft vorhandene Exaltation im Zerstreuungsvermögen zeigt daher an, daß eine Verbindung mit konjugierten Doppelbindungen vorliegt, und die durch chemische Argumente nicht gestützten Schlüsse von Klages, die zur

Annahme wenig wahrscheinlicher Umlagerungen nötigen würden, sind daher auch aus optischen Gründen als irrtümlich zu bezeichnen.

Ob der Verbindung von den beiden übrig bleibenden Formeln die erste oder die dritte zukommt, läßt sich spektrochemisch, auch abgesehen von der zweifelhaften Beschaffenheit der Präparate, vorläufig nicht entscheiden. Die Ozon-Methode von Harries würde für die endgültige Aufklärung vielleicht am ersten geeignet sein.

Für das von Klages analog dargestellte Äthyl- und Propylmenthatrien gilt das Gleiche.

2. Um einen ähnlichen Fall handelt es sich bei einem Kohlenwasserstoff, der aus Pulegon und Magnesiumjodmethyl entsteht.

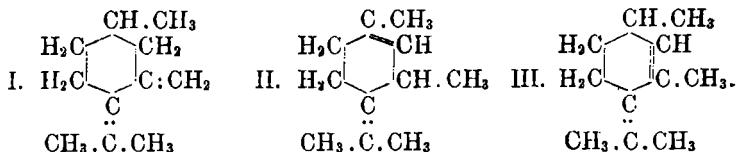
Grignard¹⁾, der diese Verbindung zuerst erhielt, gibt ihr die Formel I, weil er es für wahrscheinlicher hielt, daß die Wasser-Abspaltung aus dem ursprünglichen Carbinol sich in der Seitenkette vollziehe.

$$\text{Sdp.}_{744} = 177\text{--}179^\circ; \text{ Sdp.}_9 = 64\text{--}65^\circ.$$

$$d_4^{8.9} = 0.8479; d_4^{9.2} = 0.8449; \text{ daraus im Mittel } d_4^{20} = 0.838.$$

$$n_D^{8.9} = 1.47860; n_D^{9.2} = 1.47810; \text{ daraus im Mittel } n_D^{20} = 1.4736.$$

$$M_D = 50.25 (49.84).$$



Später untersuchten Rupe und Emmerich²⁾ den Körper und beobachteten sehr ähnliche Konstanten.

$$\text{Sdp.}_{16} = 71\text{--}73^\circ; \text{ Sdp.}_{13} = 66\text{--}67^\circ. d_4^{20} = 0.8402 \text{ und } 0.8395.$$

$$n_D^{20} = 1.47252. M_D = 50.18 (49.84).$$

Aus dem Umstand, daß ihr Präparat keine nennenswerte Erhöhung der Mol-Refraktion zeigte, schlossen sie, daß das Molekül der Substanz keine konjuguierten Doppelbindungen enthalten könne, und nahmen an, daß bei der Wasser-Abspaltung gleichzeitig eine Verschiebung der Doppelbindung unter Bildung eines Körpers von der Formel II eingetreten sei.

Auf unsere Veranlassung hat Hr. Dr. H. Dannehl die Verbindung mehrfach hergestellt und untersucht. Er fand folgende Werte:

¹⁾ Thèse de doctorat, S. 94 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 41, 1750 [1908].

Siedepunkt	d_4^t	n_C^t	n_D^t	n_F^t	n_G^t
I. 187—189° (758)	0.8386 (19.10)	1.47181	1.47525	1.48399	1.49154
II. 182—185° (755)	0.8383 (19.80)	1.46994	1.47349	1.48185	1.48920
III. 72—74° (18.5)	0.8369 (18.50)	1.46975	1.47320	1.48155	1.48870
IV. 185—187° (755)	0.8362 (20.20)	1.47074	1.47418	1.48283	1.48969
	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{18} \frac{1}{2}$	49.54	49.84	—	—	1.54
	I.	50.07	50.39	51.17	1.79
Gef.	II.	49.92	50.24	50.99	1.74
	III.	49.98	50.30	51.06	1.72
	IV.	50.14	50.45	51.24	1.72
Mittel	50.03	50.35	51.12	51.77	1.74
Exaltation	+ 0.49	+ 0.51	—	—	0.20 = 13 %

Berechnet man die Exaltationen der spezifischen Refraktion und Dispersion, so findet man für $\Sigma_a^1) + 0.33$, für $\Sigma_D + 0.34$ und für $\Sigma_\gamma - \Sigma_a + 0.13 = 13\%$.

Die Erhöhung über die normalen Werte ist verhältnismäßig gering, aber da es sich hier nicht um eine einzelne Versuchsreihe handelt, deren Ergebnisse durch Zufälligkeiten beeinflußt sein könnten, sondern sämtliche Präparate ähnliche Werte geliefert haben, so ist nicht daran zu zweifeln, daß die Verbindung eine leichte optische Anomalie besitzt.

Der von Rupe und Emmerich gezogene Schluß ist somit vom spektrochemischen Standpunkt aus nicht zwingend; und da chemische Gründe für die angenommene Verschiebung der Doppelbindung vorläufig nicht vorliegen, ist bis auf weiteres von der Formel II abzusehen, in erster Linie vielmehr die Grignardsche Formel und das Symbol III für die Substanz in Betracht zu ziehen²⁾.

Auf Grund der optischen Untersuchung läßt sich in diesem Falle eine Entscheidung überhaupt nicht treffen. Sowohl in Formel I, wie in Formel III sind dreifach gestörte Konjugationen vorhanden, die sich in ihrer optischen Wirkung nicht wesentlich von einem unkonjugierten System unterscheiden werden; andererseits enthalten alle drei Formeln eine semicyclische Doppelbindung, die eine leichte Exaltation bedingt.

Die tatsächlich vorhandene geringe Exaltation in Refraktion und Dispersion läßt sich somit ohne Zwang mit jeder der drei Formeln

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Auf eine Anfrage teilt uns Hr. Rupe mit, daß auch er die von ihm vorgeschlagene Formel nicht als bewiesen ansieht.

vereinigen, so daß man hier zurzeit lediglich auf die chemische Untersuchung angewiesen ist.

3. Günstiger für die Spektrochemie liegt ein dritter Fall.

Durch Behandlung eines Methylheptenons mit Chlorzink erhielt Wallach¹⁾ ein *m*-Dihydro-*xylol*, das mehrfach auf dem gleichen Wege dargestellt worden ist, so z. B. von Harries und Neresheimer²⁾ und von Klages³⁾. Außerdem wurde die Substanz von Rupe und Lotz⁴⁾ durch Erhitzen des Lactons einer Oxycinensäure mit Chlorzink gewonnen.

Die Konstanten des Körpers wurden von den verschiedenen Forschern wie folgt gefunden.

I. Sdp. = 132—134.5°, $d_4^{20} = 0.8275$, $n_D^{20} = 1.4675$. (Wallach.)

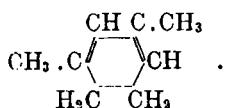
Daraus $M_D = 36.28$ (36.03).

II. Sdp. = 132—134.5°, $n_D^{20} = 1.46867$. (Rupe und Lotz.)

III. $M_\alpha = 36.29$ (35.82); $M_D = 36.53$ (36.03); $M_\gamma - M_\alpha = 1.35$ (1.20). (Klages.)

Wallach und die meisten anderen Forscher erblicken in der Verbindung auf Grund ihrer Bildung aus dem Keton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH:C-CH}_3$ durch Wasserabspaltung das $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*m*-xylol von

der Formel



Klages dagegen glaubt, den Körper als optisch normal betrachten zu dürfen, und vermutet deshalb, daß in ihm ein $\Delta^{1,4}$ -Cyclohexadien, also eine Substanz ohne konjugierte Doppelbindungen, vorliege.

Wir haben an drei Präparaten des Körpers, die nach den Angaben von Wallach dargestellt worden waren, folgende Werte beobachtet:

	d_4^t	n_C^t	n_D^t	n_F^t	n_G^t
I. Sdp. 133—134°	0.8270 (17.3°)	1.46621	1.47025	1.47934	1.48646 ⁵⁾
II. " 133—135°	0.8365 (16.2°)	1.46994	1.47388	1.48287	1.49180
III. " 132—135°	0.8356 (16.6°)	1.46959	1.47364	1.48249	1.49053

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 326 [1890]. ²⁾ Diese Berichte 89, 2849 [1906].

³⁾ Diese Berichte 40, 2362 [1907]. ⁴⁾ Diese Berichte 89, 4083 [1906].

⁵⁾ Bestimmungen von Hrn. M. Moosbrugger.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}\frac{1}{2}$	35.82	36.03	—	—	1.20
Gef.	I.	36.18	36.45	37.05	37.52 1.84
	II.	36.06	36.32	36.91	37.49 1.43
	III.	36.04	36.30	36.88	37.40 1.36

Vergleicht man die Werte sämtlicher Beobachter mit einander, so ergibt sich zunächst, daß die einzelnen Präparate nicht völlig gleichartig waren. Dies erklärt sich leicht aus dem Umstände, daß bei der Darstellung des Körpers regelmäßige mindestens zur Hälfte Polymerisationsprodukte entstehen, von denen, namentlich beim Verarbeiten kleiner Quantitäten, wechselnde Mengen dem monomolekularen Kohlenwasserstoff beigemengt sein können¹⁾.

Die für M_D gefundenen Überschüsse schwanken zwischen + 0.25 und + 0.50, oder für Σ_D zwischen + 0.23 und + 0.46. Die Mittelwerte sind + 0.35 und + 0.32.

¹⁾ Wenn Crossley und Renouf (Journ. Chem. Soc. 95, 935 [1909]) angeben, daß die Produkte, die durch Wasser-Abspaltung aus dem Methylheptenon entstehen, regelmäßig beträchtliche Mengen von *m*-Xylol und Tetrahydroxylol und wahrscheinlich nicht mehr als 30–40% Dihydroxylol enthalten, so können wir diese Behauptung in dieser allgemeinen Form nicht für richtig ansuchen. Sie mag zutreffen für Präparate, die nach Verley (Bl. [3] 17, 180 [1897]) unter Anwendung von Schwefelsäure dargestellt wurden, denn die Beschreibung, die Verley von seinem Produkt gibt, läßt ohne weiteres erkennen, daß es nur verhältnismäßig wenig Dihydroxylol enthalten haben kann. Beispielsweise berechnet sich aus den angegebenen Daten $M_D = 34.06$ statt ber. 36.03. Wenn man dagegen die Wasser-Abspaltung nach Wallach mit Chlorzink vornimmt und dafür sorgt, daß sich das Reaktionsgemisch nicht allzu stark erhitzt — wir verarbeiteten nicht mehr als 6 g Ketton auf einmal und vereinigten die Produkte mehrerer Versuche zur weiteren Reinigung —, dann erhält man wesentlich bessere Produkte. Beispielsweise lieferte ein Präparat, das unter einem Druck von 740 mm bei 131.5–133° übergegangen war, bei einer Verbrennung, für die wir Hrn. F. Ellinger danken, folgende Zahlen:

0.1732 g Sbst.: 0.5642 g CO_2 , 0.1745 g H_2O .

C_8H_{12} . Ber. C 88.9, H 11.1.

Gef. » 88.9, » 11.3.

Das Produkt kann daher höchstens ganz geringe Mengen Tetrahydroxylol enthalten haben, denn *m*-Xylol, dessen Anwesenheit einen durch Verunreinigung mit Tetrahydroderivat zu erwartenden Fehler der Analyse kompensieren würde, kann gleichfalls nicht in nennenswertem Betrage vorhanden gewesen sein, da es erst bei 139° siedet.

Selbstverständlich gibt jene Analyse keine Gewähr dafür, daß die Substanz völlig rein war; im Gegenteil wird man, wie fast stets bei hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, damit rechnen müssen, daß sie Beimengungen

Für die Dispersion berechnen sich folgende Erhöhungen:

	Klages	Moosbrugger	Eisenlohr	Eisenlohr	Mittel
$M_\gamma - M_a$	+ 0.15	+ 0.14	+ 0.23	+ 0.16	+ 0.17 = 14%
$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	+ 0.14	+ 0.13	+ 0.21	+ 0.15	+ 0.16 = 14 »

Es liegt also eine Substanz vor, deren Brechungsvermögen nach den Beobachtungen auf der Grenze des Normalen liegt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die möglichen Fehlerquellen das spezifische Gewicht erhöhen, also die Werte für die Mol-Refraktion herabdrücken werden. Es handelt sich also auch hier um Minimalwerte, so daß man eher von einer schwachen Exaltation des Brechungsvermögens sprechen könnte. Bei der Moldispersion ist die Exaltation zwar auch nur mäßig, aber unverkennbar.

Die optischen Eigenschaften der Substanz schließen es aus, daß sie etwa der Hauptsache nach aus einem $\Delta^{1,4}$ -Cyclohexadien bestehe, deun dann würden die optischen Werte völlig normal sein. Die Verbindung ist vielmehr mit dem α -Phellandren zu vergleichen, das trotz der in seinem Molekül unzweifhaft vorhandenen Konjugation eine ähnlich geringe optische Exaltation aufweist (vergl. die vorhergehende Mitteilung), weil in ihm, wie bei dem besprochenen Dihydroxylol, das konjugierte System zentral gestört ist. Der Körper ist daher nach wie vor als $\Delta^{1,3-m}$ -Dihydroxylol zu betrachten, womit auch die Ergebnisse des oxydativen Abbaus durch Ozon im Einklang stehen.

Greifswald, Chemisches Institut.

130. E. Wedekind und M. Miller: Über die Einwirkung von Ammoniak auf Diketo-tetramethyl-cyclobutan.

[V. Mitteilung¹⁾ über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden.]

(Eingegangen am 19. März 1910.)

Vor kurzem zeigten H. Staudinger und St. Bereza²⁾, daß der Diketo-diäthyl-cyclobutan-dicarbonsäureester (aus Äthylbrommalonestersäure-chlorid und Zink) durch Anilin leicht aufgespalten wird unter Bildung von Äthyl-malonestersäureanilid. Die

enthalten haben kann, nur schätzen wir deren Betrag weit niedriger, als es Crossley und Renouf tun.

Bemerkt sei noch, daß das Xylol, das Crossley und Renouf bei einem Oxydationsversuch in dem Reaktionsgemisch nachwiesen, nicht unbedingt bereits ursprünglich vorhanden gewesen zu sein braucht, sondern möglicherweise erst bei dem langwierigen Oxydationsprozeß entstanden sein kann.

¹⁾ Frühere Mitteilungen, siehe Ann. d. Chem. **323**, 246 ff.; diese Berichte **39**, 1631 ff. [1906]; **41**, 2297 [1908] und **42**, 1269 ff. [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 4910 [1909].