

240. **Fritz Eisenlohr:** Molekularer Brechungskoeffizient, sein additives Verhalten und seine Verwendbarkeit zur Konstitutionsbestimmung.¹⁾ (II.)

Die Vorausberechnung des Brechungsexponenten bei aromatischen Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 16. September 1920.)

Die Molekular-Refraktion und -Dispersion spiegelt vorherrschend additive Eigenschaften des Moleküls wieder, d. h. sie bietet in erster Linie einen zahlenmäßigen Zusammenhang der Eigenschaften des Moleküls einerseits, andererseits der das Molekül aufbauenden Teilstücke in ihrer Zusammenwirkung. Wie nun diese Teilstücke untereinander zur Struktur des Moleküls verbunden sind, kommt abgesehen von dem Unterschied zwischen einfacher und mehrfacher Bindung mit einigen Ausnahmen nur untergeordnet zum Ausdruck. In den allermeisten Fällen vermögen die Haupt-Äquivalente für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nebst den Inkrementen für mehrfache Bindungen sogenannte »theoretische« Werte zu liefern, welche sich innerhalb enger Fehlertoleranzen mit den aus den Versuchsergebnissen (Brechungsexponent und spezifisches Gewicht) erzielten Werten der Molekular-Refraktion und -Dispersion decken. Dabei werden bekanntlich für Sauerstoff wie Stickstoff je nach ihrer Bindungsweise verschiedene Konstanten zugrunde gelegt, und damit wird deren Verkettung mit anderen Atomen und Resten zum Ausdruck gebracht. Für die große Zahl der »optisch normalen« Verbindungen genügen diese Konstanten zur Deckung der erhaltenen Werte mit den berechneten, nicht als ob anzunehmen wäre, daß beispielsweise dem Kohlenstoff in primärer, sekundärer und tertiärer Bindung jeweils genau ein und derselbe Refraktionseinfluß zukommt. Aber derartige sekundäre Einflüsse machen sich so untergeordnet geltend, daß sie innerhalb der Fehlertoleranzen für den summierten Ausdruck durch gegenseitigen Ausgleich völlig verschwinden. Es zeigt sich also beispielsweise die Verzweigung der Kohlenstoffkette bei gesättigten Verbindungen, ebenso auch bei den einfach ungesättigten nicht oder nur ganz untergeordnet an. Das gleiche gilt für mehrfach ungesättigte Verbindungen, bei denen die mehrfachen Bindungen nicht in 1.3-Stellung stehen. Diese letztgenannten Fälle erweisen sich als »optisch anormal« und für diese Klasse von Verbindungen, bei denen die »Exaltationen« in beträchtlicher Höhe auftreten, beginnt das eigentliche Arbeitsfeld der Molekular-Refraktion und -Dispersion. Mit Hilfe der »spezifischen

¹⁾ Vergl. B. 53, 1746 [1920].

Exaltationswerte« vermag die genannte Methode auf diesem Gebiete ausgezeichnete Dienste zur Konstitutionsaufklärung zu leisten, wie sie des öfteren bewiesen hat.

Abgesehen von »konjugierten Systemen« zeigt sich aber nur selten im Ausdruck der Molekular-Refraktion ein spezieller Bau des Moleküls durch Abweichungen der Refraktionswerte von den berechneten Zahlen an. Jedenfalls stehen deutliche Äußerungen wie beispielsweise die des Drei- und Vierrings oder der semicyclischen Äthylenbindung vereinzelt da¹⁾.

Wollte man die Anwendungsmöglichkeit der Molekular-Refraktion zu Konstitutionsbestimmungen auch auf andere als die genannten Systeme ausdehnen, so lag die Möglichkeit vor, im Refraktionsausdruck den Brechungsexponent unendlich großer Wellenlänge zu verwenden. Für einen solchen Ausdruck $M_{n\infty}$ treten die konstitutiven Eigentümlichkeiten ganz anders hervor. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ($K = n^2_\infty$) oder des elektrischen Brechungsexponenten nach Drude in genügender Schärfe kommt indessen für den Chemiker nicht in Betracht, ebensowenig die mehr oder minder mangelhafte rechnerische Extrapolation auf einen solchen Brechungsindex unendlich großer Wellenlänge. So galt es einen anderen Weg suchen, so verheißend auch die beträchtlichen Unterschiede dieser Molekular-Refraktionswerte für Stellungsisomere ausfallen²⁾.

Der starke Ausgleich im Ausdrucke der Molekular-Refraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot M$ (bezogen auf einen gewählten Strahl des sichtbaren Spektrums) macht sich auch darin geltend, daß Verunreinigungen der Verbindung vielfach einen nahezu proportionalen Einfluß auf die Funktion des Brechungsexponenten und das spezifische Gewicht ausüben. Jedenfalls ist sehr vielfach eine Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Refraktionswerte innerhalb der Fehlergrenzen kein Prüfstein für die Homogenität des untersuchten Körpers³⁾.

¹⁾ Vergl. besonders die zusammenstellenden Arbeiten von v. Auwers, A. 410, 287 [1916], 419, 92 [1919] und 420, 84 [1920].

²⁾ Für die Isomeren Äthyl-benzol, *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylol betragen diese Werte: M_D 35.73, 35.76, 35.90, 35.96. Diff. *o-p*-Xylol 0.20

M_{D_K} 38.86, 41.52, 37.82, 35.65, > > > 5.87

³⁾ Für das α -Methyl-styrol liegen beispielsweise folgende weit auseinandergehende Angaben vor, die trotzdem innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Refraktionsdaten aufweisen:

1. Grignard (Thèse, S. 100 [1900]): $d_4^{20} = 0.908$, $n_D^{20} = 1.5374$, $M_D = 40.56$,
2. Klages (B. 35, 3506 [1902]): $d_4^{20} = 0.908$, $n_D^{20} = 1.5329$, $M_D = 40.41$,
3. v. Auwers u. Eisenlohr (J. pr. [2] 82, 89 [1910]): $d_4^{20} = 0.911$, $n_D^{20} = 1.5364$,

Dieser Ausgleich des Brechungsexponenten und des spezifischen Gewichtes im Ausdrucke der Molekular-Refraktion wurde zur Veranlassung, sich nach einem anderen Ausdruck umzusehen, welcher neben additivem Zusammenhang mehr die konstitutiven Einflüsse in den Vordergrund rücken sollte. Man hat seit Kopp mehrfach versucht, zu solchen Zwecken das Molekularvolumen heranzuziehen, ohne indessen mit dem Ausdruck $\frac{M}{d}$ sonderliche Erfolge zu erzielen. Merkwürdigerweise unterblieben Versuche, die zweite Größe des Refraktionsausdruckes, den Brechungsindex in analoger Form zu verwerten. Vielleicht deshalb, weil im Gegensatz zum Molekularvolumen die theoretische Bedeutung eines solchen Ausdruckes nicht ohne weiteres ersichtlich war. Einem Ausdruck $M \times n_{\lambda}^2$, der die optische Dichte mit dem Molekulargewicht kombiniert, könnte man die Bedeutung unterlegen: die verhältnismäßige Geschwindigkeit, mit der das ganze Molekül bei der betr. Temperatur durch den Lichtstrahl durchlaufen wird.

Vor Jahren mit dem Ausdruck $M \times n_{\text{D}}^{20}$ angestellte Versuche¹⁾ ergaben das überraschende Resultat, daß neben dem gewünschten starken Hervortreten konstitutiver Eigenschaften weitgehende Additivität herrscht, so daß für den Ausdruck des »molekularen Brechungskoeffizienten« Atomkonstanten und Bindungseinflüsse mit mindestens der gleichen Schärfe wie bei der Molekular-Refraktion und -Dispersion sich aufstellen lassen. Eine Schwierigkeit der Methode liegt darin, daß der Brechungsindex n_{D} nur für den kleinsten Teil des Materials bei 20° bestimmt ist. Jedoch genügte innerhalb nicht zu großer Temperaturgrenzen der gebräuchliche Umrechnungsfaktor $-\frac{dn}{dt} = 0.00045$ vollständig²⁾. In dem Ausdruck $M \times n_{\text{D}}^{20}$ hat man für die große Anzahl der flüssigen Kohlenstoffverbindungen das Mittel an der Hand, sich mit großer Schärfe von der Reinheit der Verbin-

$M_{\text{D}} = 40.47$. Als Fehlergrenze für ein mittleres Molekulargewicht 100 gelten 0.2 Einheiten.

¹⁾ Eisenlohr, Spektrochemie organ. Verbindungen, S. 12 [1912].

²⁾ Vergl. Roth-Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, S. 76 [1911]. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe wird man gut daran tun, den für Benzol festgestellten Faktor $-\frac{dn}{dt} = 0.00065$ bzw. 0.00060 zu benutzen.

(Vergl. Landolt-Börnsteins Tabellen, 4. Auflage, S. 1025.) Bei den in dieser Arbeit aufgeführten Umrechnungen ist dies geschehen, und zwar wurde für Benzol die erste, für die Benzolhomologen die zweite Zahl benutzt.

dung zu überzeugen. Soweit die Körper sich dem Ausdruck gegenüber optisch normal verhalten, ersichtlich auch dann, wenn der Brechungsindex für den reinen Körper bisher nicht bekannt ist. Damit wächst die Bedeutung des Brechungsexponenten als Charakterisierungskonstante ganz außerordentlich.

In einer ersten Arbeit¹⁾ wurden die neuerrechneten Konstanten für den Ausdruck $M \times n_D^{20}$ wiedergegeben, zugleich auch die Daten für die verschiedenen Bindungseinflüsse. Dabei waren ebenso Werte für die verschiedenen Ringbindungen wie für die Äthylenbindung aufgeführt. Es wurde des weiteren auseinandergesetzt, daß die Überschüsse bzw. Mindererträge (E-Werte), die sich für den Ausdruck $M \times n_D^{20}$ gegenüber den summierten Konstanten für verzweigte Ketten und Ringe ergeben, nicht in willkürlicher, in ihrem Zusammenhang nicht verfolgbarer Höhe auftreten, sondern daß sie teils zahlenmäßig im berechneten Wert auszudrücken (Seitenketten der acyclischen Verbindungen), teils untereinander in bestimmte zahlenmäßige Beziehungen (z. B. *ortho*- und *para*-Verbindung in den cyclischen Reihen) zu bringen sind²⁾.

Wie sich speziell in der Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe die gefundenen und berechneten Werte des molekularen Brechungskoeffizienten zueinander verhalten, soll Gegenstand dieser vorliegenden Untersuchung sein. Die Verhältnisse liegen insoweit hier besonders günstig, als ein reichhaltiges und zuverlässiges Material vorliegt, an dem es geglückt ist, eine Reihe von engen Beziehungen abzuleiten. *Diese erlauben mit Hilfe der E-Werte vom Brechungsexponenten irgend einer Verbindung auszugehen und den E-Wert und damit den Brechungsindex für irgend einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff zu berechnen.*

Wie bereits gezeigt wurde³⁾, folgten aus der Einführung von Seitenketten in den Benzolkern Überschüsse, deren Höhe von der Zahl und gegenseitigen Lage der Substituenten abhängt. Die »neutrale« Konjugation der drei Äthylenbindungen im Benzolkern (Brühl)

¹⁾ Eisenlohr und Wöhlsch, B. 53, 1746 [1920].

²⁾ Soweit vorläufige Berechnungen durchgeführt sind, treten für den Ausdruck $M \times d_4^{20}$ die gleichen bzw. ähnlichen Erscheinungen wie für den molekularen Brechungskoeffizienten hervor. Die vergleichende Behandlung der Ausdrücke $M \times n_D^{20}$, $M \times d_4^{20}$ und $M \times \frac{1}{d_4^{20}}$ wird diese Verhältnisse des näheren zu-

beleuchten haben, eine Arbeit, die baldmöglichst durchgeführt werden soll.

³⁾ B. 53, 1760 [1920].

wird durch eingreifende Seitenketten aufgehoben, und die nun einsetzende Konjugationswirkung der Äthylenbindungen ergibt die Überschüsse. Solche Konjugationswirkungen werden im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten allgemein durch Mehrbeträge der gefundenen Werte gegenüber der errechneten angezeigt¹⁾.

Die Zusammenstellung der $M \times n_D^{20}$ -Werte für die Benzol-Kohlenwasserstoffe, wie sie durch v. Auwers²⁾ gesichtet und ergänzt wurden und in der Tabelle 1 unter Ergänzung einer Literaturangabe aufgeführt werden, führt zu folgenden Gesetzmäßigkeiten (vgl. Tabelle 1 S. 2058):

1. Die erste in den Benzolkern eintretende Methylgruppe bedingt noch keine Erhöhung des molekularen Brechungskoeffizienten gegenüber den summierten Atomkonstanten nebst Dekrement für die aromatische Kernbindung (Bz = - 21.20 Einheiten). Unter Berücksichtigung der aromatischen Kernbindung ist also das Toluol optisch normal. Für weitere eintretende Methylgruppen ist deren Zahl und gegenseitige Stellung maßgebend. In allen Fällen ergeben sich Überschüsse, die für stellungsisomere Dialkylverbindungen vom höchsten Wert des *ortho*-Körpers über den E-Wert der *meta*-Verbindung zum *para*-Derivat herabsinken. Ganz entsprechend verhält sich bei den Trisubstitutionsverbindungen die *vicinale*, *asymmetrische* und *symmetrische* Form.

2. Die E-Werte der entsprechenden Isomeren stehen, wie bereits in der ersten Arbeit nachgewiesen wurde, in einem einfachen Zusammenhang: die Überschüsse der *ortho*- und *para*-Verbindung, bzw. der *vicinale* und *symmetrischen* Form unterscheiden sich durch das Produkt $0.5 \times$ Zahl der Seitenketten (Tabelle 2, Reihe I).

Die *para*- und *meta*-Verbindung bzw. die *symmetrische* und *asymmetrische* Form stehen hinsichtlich ihrer E-Werte im Verhältnis 0.7 : 1 (Reihe II). Hieraus ergibt sich als rechnerischer Zusammenhang zwischen den E-Werten der *ortho*- und *meta*-Verbindungen bzw. der *vicinale* und *asymmetrischen* Isomeren die Gleichung

$$a = 0.5 \times x + 0.75 \cdot C,$$

in der a und b die Höhe der E-Werte für *ortho*- und *meta*-Verbindung (bzw. *vicinale* und *asymmetrische* Form) und x die Anzahl der Seitenketten bedeutet³⁾.

¹⁾ I. c. S 1761. ²⁾ A. 419, 92 [1919].

³⁾ Die eingesetzten Werte haben sich gegenüber der früheren Zusammenstellung etwas geändert, weil nunmehr für die Benzol-Kohlenwasserstoffe der richtigere Umrechnungsfaktor $-\frac{dn}{dt} = 0.0006$ verwendet wurde, während die v. Auwersschen Angaben, welche der ersten Fassung zugrunde gelegt wurden, mit dem Faktor $-\frac{dn}{dt} = 0.00045$ umgerechnet sind (vergl. S. 1761).

Tabelle 1¹⁾.

<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.01	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.36	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.35	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.38	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 1.37	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.50	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.36	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.39
<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.33	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.33	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.33	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.44	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 1.81	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> (+ 0.57)	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> (+ 1.14)	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> (+ 0.78)
<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.34	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.33	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 1.77	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.40	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> (+ 1.07)	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> (+ 1.14)	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> (+ 0.68 ²⁾	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> (+ 0.32)
<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 1.77	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.40	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.44	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.74	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.24	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.68 ²⁾	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 0.98	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> 2 × 0.31
<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 1.25	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 1.25	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 1.25	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 3.45	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 3.82	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 5.22	<chem>c1ccccc1C2=CC=C2C(C3=CC=C3C(C)C)C(C)C3</chem> + 5.22	

¹⁾ Eingesetzt sind die Mittelzahlen aus der v. Auwersschen Zusammenstellung, soweit nicht das Gegenteil vermerkt ist. Die zahlreichen Angaben von Klages (B. 35, 3507 ff. [1902]; 36, 621 u. 1632 ff. [1903]; 37, 2305 ff. [1904]; 39, 2590 ff. [1906]), sind hier nicht berücksichtigt worden, da besonders die Polysubstitutionsprodukte nicht völlig rein gewesen sein können, wie die berechneten E-Werte erweisen. Die eingeklammerten Werte der Zusammenstellung sind infolge von Verunreinigungen der Substanz zu hoch ausgefallen und blieben deshalb bei der Errechnung des Mittelwertes unberücksichtigt.

²⁾ Bestimmung von v. Auwers, aus reinem Toluol, Isopropylbromid und Aluminiumchlorid. $n_D^{20.0} = 1.49474$, $n_D^{20} = 1.4917$. Sämtliche übrigen Bestimmungen geben beträchtlich niedrigere E-Werte.

³⁾ Perkin, Soc. 77, 280 [1900]: $n_D^{19.6} = 1.50845$, $n_D^{20} = 1.5082$.

Tabelle 2.

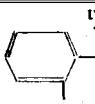
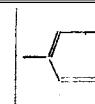
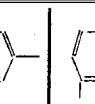
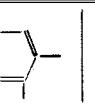
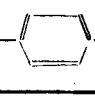
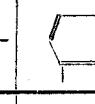
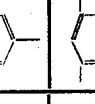
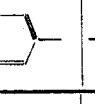
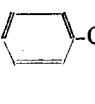
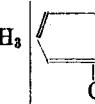
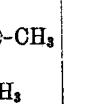
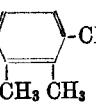
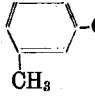
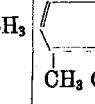
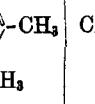
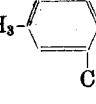
					
I.	E-Wert Differenz <i>ortho</i> - <i>para</i> - Verbindung	+ 1.37 1.01 = 2 \times 0.50	+ 0.86	+ 2.84 1.59 = 3 \times 0.53	+ 1.25
					
II.	E-Wert <i>para</i> -Verbindung <i>meta</i> -Verbindung	+ 0.86 0.72 : 1	+ 0.50	+ 1.25 0.67 : 1	+ 1.88

Tabelle 3.

				
E-Wert Differenz	+ 0.01 + 1.36	+ 1.37 + 1.50	+ 2.87 + 1.32	+ 4.19
				
E-Wert Differenz	+ 0.50 + 2.37	+ 2.87	+ 1.88 + 2.31	+ 4.19

3. Die E-Werte der Zusammenstellung S. 2058 zeigen, daß sich eine Methylgruppe als Seitenkette grundsätzlich von den anderen Resten Äthyl, Propyl u. s. f. unterscheidet. Den höheren Resten kommen gegenüber dem Methyl um 0.3 Einheiten höhere E-Werte zu²⁾.

¹⁾ Die Bindestriche bedeuten hier Methylgruppen.

²⁾ Bisher war für gesättigte Seitenketten des Benzolkernes kein Unterschied hinsichtlich der Länge der Kette (abgesehen von der erwähnten Sonderstellung des Methyls) oder deren Verzweigung sicherzustellen. Der Verzweigungseinfluß spielt hier also anscheinend gegenüber den aliphatischen Verbindungen nur eine sehr untergeordnete Rolle.

4. Das Anwachsen der E-Werte mit dem Eintritt von Seitenketten in den Kern vollzieht sich ganz gesetzmäßig, wie die voranstehenden Zusammenstellungen zeigen. Zunächst bedingt der Herantritt einer Methylgruppe seitlich an eine bereits vorhandene Seitenkette (Eintritt in einfache *ortho*-Stellung) ein Ansteigen des E-Wertes um **1.85** Einheiten (Äthyl, Propyl usw. statt Methyl ist nach 3. zu berücksichtigen).

Demgegenüber bedingt der Eintritt einer Methylgruppe zwischen zwei in 1.3-Stellung befindliche Seitenketten (Eintritt in Di-*ortho*-Stellung) ein Anwachsen des E-Wertes um **2.35** Einheiten.

Unter Benutzung der genannten Regelmäßigkeiten ist es möglich, aus den E-Werten bekannter Benzol-Kohlenwasserstoffe (bezw. aus deren Brechungsindex n_D^{20}) den E-Wert für andere Verbindungen dieser Reihe zu berechnen und damit zum Brechungsexponenten n_D^{20} des gesuchten Körpers zu gelangen. Einige Beispiele mögen dies Vorgehen erläutern:

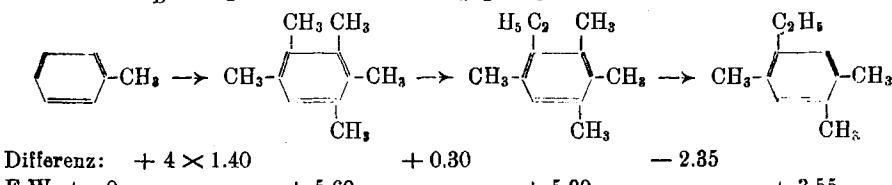
Beispiel I. Der E-Wert des 1.2.4-Trimethyl-benzols wurde zu + 1.88 Einheiten festgestellt. Gesucht werden die Daten des 1.2.5-Trimethyl-4-äthyl-benzols:

Zu $E = + 1.88$ sind hinzuzuzählen: für eine seitlich in *ortho*-Stellung tretende Methylgruppe 1.40, für die Differenz Äthyl-Methyl 0.30 Einheiten; mithin berechnet sich der gesuchte E-Wert zu + **3.58**. Für die Bruttoformel des 1.3.5-Trimethyl-4-äthyl-benzols (M.-G. 148.13), $C_{11}H_{16}Bz$, berechnet sich $M \times n_D^{20}$ aus den Äquivalenten nebst Bindungseinfluß zu 219.93; mithin $n_D^{20} = \frac{219.93 + 3.58}{148.13} = 1.5089$.

v. Auwers¹⁾ fand für diesen Körper: $n_D^{15.8} = 1.51047$, hieraus $n_D^{20} = 1.5080$, und somit $E = + 3.45^2)$.

¹⁾ A. 419, 119 [1919].

²⁾ Ebensogut kann man von den einfachsten Kohlenwasserstoffen der Reihe, beispielsweise vom Toluol ($E = 0$) ausgehend zum E-Wert und der Größe n_D^{20} der gerechneten Verbindung gelangen:



Oder man sucht beispielsweise mit Hilfe des E-Wertes für Toluol die Daten des *p*-Xyols:

Beispiel II. Gegeben sei der E-Wert für das *p*-Xylol = + 0.36, gesucht die Daten des 1.2.3.4-Tetramethyl-benzols:

Zu 0.36 ist hinzuzuzählen für eine in *ortho*-Stellung tretende Methylgruppe + 1.40, für eine solche in Di-*ortho*-Stellung eingeführte + 2.35 Einheiten, mithin beträgt der gesuchte E-Wert = + 4.11.

Für $C_{10}H_{14}Bz$ (M.-G. = 134.11) berechnet sich $M \times n_D^{20} = 199.37$, mithin $n_D^{20} = \frac{199.37 + 4.11}{134.11} = 1.5172$.

v. Auwers¹⁾ fand für diese Verbindung, das Prehnitol: $n_D^{16.0} = 1.52031$, hieraus $n_D^{20} = 1.5179$ und $E = + 4.19$.

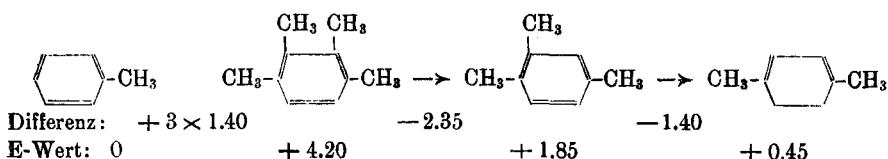
Beispiel III: Vom bekannten Wert des 1.3.5-Trimethyl-benzols ($E = + 1.20$) ausgehend, werden die Daten des 1.3.5-Trimethyl-2-äthyl-benzols gesucht:

Zu + 1.20 ist hinzuzuzählen für eine in Di-*ortho*-Stellung eintretende Methylgruppe + 2.35, für die Differenz Äthyl-Methyl + 0.30 Einheiten, zusammen $E = + 3.85$.

Aus diesem Wert berechnet sich $n_D^{20} = \frac{219.93 + 3.85}{148.18} = 1.5107$.

v. Auwers²⁾ fand: $n_D^{16.4} = 1.51274$, hieraus $n_D^{20} = 1.5105$ und $E = + 3.82$.

Derartige Berechnungen des Brechungsexponenten zum Zwecke der Prüfung auf Reinheit der Substanz oder zwecks Ermittlung des Molekülbaues kann man noch in anderer Weise vornehmen. Durch Kombination der zahlenmäßigen Einflüsse des Eintritts eines Methyls in *ortho*-Stellung (seitlich herantretend) wie eines solchen in Di-*ortho*-Stellung (zwischen zwei 1.3-Seitenketten tretend) gelangte man zu folgendem Ergebnis:



$$\text{und } n_D^{20} = \frac{\text{ber. } C_8H_{10} + 0.45}{\text{M.-G.}} = \frac{158.25 + 0.45}{106.08} = 1.4960.$$

Demgegenüber beträgt das Mittel der für *p*-Xylol aufgeführten und auf 20° umgerechneten Indices: $n_D^{20} = 1.4954$ und hieraus $E = + 0.36$.

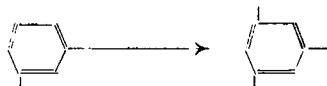
Angesichts der Abweichungen sei nochmals an die Fehlerquelle erinnert, die dadurch gegeben ist, daß die Umrechnung des Indices z. T. über beträchtliche Temperaturintervalle und dies ohne genaue Kenntnis der für die Verbindung spezifischen Größe $-\frac{dn}{dt}$ entsteht. In Anbetracht dieser Unsicherheit, welche durch neue Messungen beseitigt werden kann, sind die Resultate als sehr befriedigend zu bezeichnen.

¹⁾ l. c. S. 119.

²⁾ l. c. S. 120.

Der Eintritt einer Methylgruppe in *ortho*-Stellung zu einer vorhandenen Seitenkette bedingt einen Zuwachs des E-Wertes um 1.4 Einheiten, der in *meta*-Stellung zu einer solchen ein Ansteigen des E-Wertes um 0.50 Einheiten, während der Eintritt in die *para*-Stellung zu einem vorhandenen Substituenten um 0.35 Einheiten erhöhen wirken muß. (Dies sind auch angenähert die E-Werte des *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylols gegenüber dem optisch normalen Toluol.)

Als ein Spezialfall bleibt noch die Möglichkeit zu erwähnen, daß eine Seitenkette in Di-*meta*-Stellung zu zwei schon vorhandenen Radikalen eintritt, ein Fall, der einzig für das Verhältnis *m*-Xylol-Mesitylen in Betracht kommt. Hier muß — ebenso wie bei entstehender Di-*ortho*-Stellung — die Lage zu beiden schon vorhandenen Seitenketten in Rechnung gesetzt werden. Der zahlenmäßige Einfluß für den Eintritt in Di-*ortho*-Stellung (+ 2.35) verbüllt sich zu dem für Bildung einer neuen *ortho*-Stellung (+ 1.40) wie 1.6 : 1. Wird die Zusatzgröße für den Eintritt in *meta*-Stellung (+ 0.50) mit dem gleichen Faktor 1.6 vervielfacht, so genügt in der Tat der erhaltene Wert (+ 0.80), um dem Eintritt des Methyls in Di-*meta*-Stellung gerecht zu werden:



$$\begin{array}{ll}
 \text{Differenz} & + 0.5 \times 1.6 = + 0.8 \\
 \text{E-Wert} & + 0.50 \quad \quad \quad + 1.30 \text{ (beobachtet } E = + 1.25).
 \end{array}$$

Sind im Molekül bereits mehrere Seitenketten vorhanden, so darf — abgesehen von dem Fall der entstehenden Di-*ortho*- und Di-*meta*-Stellung (von zwei vorhandenen Seitenketten gleichmäßiger Einfluß ausgeübt) — einzig und allein die Stellung der neuen Gruppe zu derjenigen Seitenkette in Rechnung gesetzt werden, welche sich mit dem höheren bzw. höchsten Betrag äußert. Der Eintritt in die *ortho*-Stellung geht also bei der Berechnung des E-Wertes vor dem in die *meta*-Stellung und diese wieder vor dem Einfluß der *para*-Position.

In dieser Art (Berücksichtigung der entstehenden Stellung) berechnet sich aus den E-Werten der drei Xylole der E-Wert und Brechungsindex für das Pseudocumol, wie aus der Zusammenstellung auf S. 2063 zu entnehmen ist.

Ersichtlich empfiehlt es sich, um genauere Daten zu erhalten, von den E-Werten mehrerer bekannter Verbindungen aus die Berechnung des gesuchten Brechungsexponenten zu führen.

	E-Wert	maßgebender Eintritt in die Stellung	entsprechende Zusatzgröße	berechneter E-Wert
	+ 1.37	1.3	+ 0.50	+ 1.87
	+ 0.50	1.2	+ 1.40	+ 1.90
	+ 0.36	1.2	+ 1.40	+ 1.76

im Mittel berechnet: $E = + 1.84$, entspr. $n_D^{20} = 1.5042$ ¹⁾), während sich aus den drei für das Pseudocumol bei v. Auwers aufgeführten Beobachtungen n_D^{20} im Mittel zu 1.5040, entspr. $E = + 1.88$ berechnet.

Zusammengefaßt beträgt der Zuwachs des E-Wertes beim Eintritt einer Methylgruppe in

ortho-Stellung	meta-Stellung	para-Stellung	Di-ortho-Stellung	Di-meta-Stellung
+ 1.40	+ 0.50	+ 0.35	+ 2.35	+ 0.80

Einheiten.

Der für die Benzol-Kohlenwasserstoffe nachgewiesene enge Zusammenhang im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten stellt selbstverständlich keinen nur auf diese Körperklasse beschränkten Einzelfall dar. Voraussetzung für eine derartige Klärung der Verhältnisse ist, daß zuverlässige Bestimmungen in genügender Anzahl vorliegen, was beispielsweise für die Cyclohexane²⁾ nur bedingt zutrifft. Zahlenmäßige Zusammenhänge der E-Werte für die Kohlenwasserstoffe, Ketone und Alkohole dieser Reihe von Verbindungen lassen sich aber ebenso erbringen, wie für die aromatischen Kohlenwasserstoffe, Ketone, Aldehyde, Carbinole, Säuren und Ester, wie die anschließenden Arbeiten darlegen werden. Die Angaben der Brechungsexponenten werden jedoch vielfach mit neuem und zuverlässigem Material zu belegen sein.

Königsberg i. Pr., Chem. Univers.-Labor., den 12. Sept. 1920.

¹⁾ $M \times n_D^{20}$ ber. für $C_9H_{12}Bz = 178.81$; M.-G. = 120.10.

$$n_D^{20} = \frac{178.81 + 1.84}{120.10} = 1.5042.$$

²⁾ vergl. hierzu den inzwischen veröffentlichten Vortrag von Skita, Z. Ang. 33, 364 [1920].