

gewissen Ausnahmen die Carboxyle der Peptide und Aminosäuren im ganzen zu bestimmen. Zwischen den beiden Körpergruppen zu differenzieren, versucht die stufenweise Formol-Titration nach V. Henriques und S. P. L. Sørensen¹⁾, allein so bemerkenswert ihre Anwendungen für den Vergleich des peptischen und tryptischen Abbaus sind, ist sie doch ihrem Wesen nach verwickelt und liefert nicht mehr als Schätzungen.

Die Unterscheidung des Amino-Stickstoffs vom Gesamt-Stickstoff der proteolytischen Produkte nach van Slyke macht es nicht überflüssig, durch die alkalimetrische Bestimmung bei der Proteolyse zwischen den Anteilen der Aminosäuren und der Peptide an der Acidität zu unterscheiden.

338. K. v. Auwers und H. Westermann: Zur Spektrochemie der aliphatischen Diene mit konjugierten Doppelbindungen.

(Eingegangen am 4. Oktober 1921.)

Bei vergleichenden spektrochemischen Untersuchungen wurde wiederholt als Übelstand empfunden, daß die optischen Konstanten der einfachen aliphatischen Diene mit ungestörter, einfach oder zweifach gestörter Konjugation bis jetzt nicht in der wünschenswerten Vollständigkeit und mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt waren, so daß über die Normalwerte für die spezifischen Exaltationen dieser Körpergruppen noch eine gewisse Unsicherheit bestand²⁾. Allerdings ist von Grignard³⁾ und seinen Schülern Reif⁴⁾, Abelmann⁵⁾ und Bjelouss⁶⁾ eine größere Zahl solcher Kohlenwasserstoffe dargestellt worden, doch beschränkten sich diese Forscher bei der optischen Untersuchung auf die Bestimmung von M_D . Ähnlich verfahren zum Teil andere Chemiker; nur für wenige Diene liegen vollständige Beobachtungsreihen über ihre Refraktion und Dispersion vor. Daß überdies die Angaben der verschiedenen Autoren über Dichte und Brechungsindices dieser Körper zum Teil beträchtlich von einander abweichen, ist leicht begreiflich, da die einfachsten Diene wegen ihrer leichten Veränderlichkeit schwer völlig rein zu erhalten sind.

¹⁾ H. 63, 27 [1909]. — V. Henriques und G. K. Gjaldbaek, H. 71, 485 [1911]; 75, 363 [1911].

²⁾ Vergl. z. B. A. 413, 124 [1918]. ³⁾ Thèse, Lyon 1901.

⁴⁾ B. 41, 2 39 [1908]. ⁵⁾ B. 43, 1574 [1910].

⁶⁾ B. 43, 2330 [1910]; 45, 625 [1912].

Da für theoretische Betrachtungen die genaue Kenntnis der E₂-Werte dieser Verbindungen wichtig ist, haben wir diese Lücke auszufüllen gesucht, indem wir eine Reihe von Dienen in möglichst reinem Zustande darstellten und deren optische Konstanten bestimmten.

Zur Gewinnung von Dienen mit ungestörter Konjugation ließen wir nach dem Vorgange von Grignard und Reif auf reinen Crotonaldehyd Magnesiumbromalkyle einwirken und verwandelten die erhaltenen einfach ungesättigten Alkohole durch Wasserabspaltung in die Kohlenwasserstoffe.

Bei der ersten Operation wandte man auf 1 Molgew. Aldehyd $1\frac{1}{10}$ Atomgew. Magnesium und $1\frac{1}{10}$ Molgew. Bromalkyl an, ließ den mit dem doppelten Volumen Äther verdünnten Aldehyd zur Grignardschen Lösung unter Eiskühlung zutropfen und zersetzte das Anlagerungsprodukt durch Salmiaklösung. Die Carbinole wurden nach dem Trocknen über Natriumsulfat mehrfach im Vakuum rektifiziert. Die Ausbeuten schwankten zwischen 35 % und 55 % d. Th.

Da die Diene sehr zur Polymerisation neigen, mußte bei ihrer Darstellung jedes überflüssig lange Erhitzen vermieden werden. Man nahm daher für jeden Versuch nur 5 g Carbinol und erhitzte es mit der 3-fachen Menge Kaliumbisulfat in einem Strom von Wasserstoff, der das gebildete Dien gleich fortführte; die Temperatur des Bades hielt man ungefähr auf der Siedetemperatur des betreffenden Alkohols. Die Destillationsprodukte mehrerer derartiger Versuche vereinigte man, schüttelte mit Sodalösung durch, trocknete den abgehobenen Kohlenwasserstoff über Chlorcalcium und destillierte ihn — einmal über Natrium — so oft, bis seine Konstanten sich nicht mehr änderten. Die Ausbeuten waren, wie auch Reif angibt, schlecht, denn an reinen Produkten wurden nur 10—15 % d. Th. gewonnen.

Diene mit einfach gestörter Konjugation erhielt man nach den Angaben von Bjelouss in analoger Weise aus α -Methyl- β -äthylacrolein, das nach der Vorschrift von Grignard und Abelmann¹⁾ bereitet wurde. Das von uns untersuchte Isopren war durch mehrfache Fraktionierung eines technischen Produktes²⁾ im Kohlensäure-Strom gewonnen worden.

Von Kohlenwasserstoffen mit zweifach gestörter Konjugation haben wir nur das 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) untersucht, das wir durch Erhitzen von Pivalon mit Kaliumbisulfat gewannen. Erhitzt man die beiden Stoffe direkt miteinander, so enthält das Destillat neben anderen Verunreinigungen unverändert mitgerissenes Pinal

¹⁾ Bl. [4] 5, 312 [1909].

²⁾ Für ge'ällige Überlassung dieses Präparates sagen wir der Direktion der Elberfelder Farbenfabriken unseren besten Dank.

kon. Empfehlenswert ist folgendes Verfahren: ein mit Kaliumbisulfat beschicktes U-Rohr, das in einem Bad auf 180° erwärmt wird, ist mit einem Kölbchen verbunden, in dem Pinakon siedet. Treibt man durch einen lebhaften Wasserstoffstrom die Pinakon-Dämpfe durch das U-Rohr, so ist das Destillat vollkommen frei von Pinakon.

Die von uns dargestellten Carbinole waren sämtlich bekannt; unsere Beobachtungen über die Eigenschaften dieser Körper stimmen im allgemeinen genügend mit den Angaben anderer Forscher überein. Wir stellen die von uns bestimmten Daten in der folgenden Tabelle 1 zusammen; die beigefügten Zitate ermöglichen einen Vergleich mit anderen Beobachtungen.

Da diese Alkohole ausnahmslos optisch normal sind, erübrigt sich die Berechnung von E_D -Werten; auch von einem Vergleich der sonstigen Konstanten sehen wir ab, da sie für den Zweck unserer Untersuchung nicht in Betracht kommen.

Auch unsere Diene sind lauter bekannte Verbindungen. Wir geben in Tabelle 2 den wesentlichen Teil des Beobachtungsmaterials und lassen in Tabelle 3 die Siedepunkte, die auf 20° berechneten Werte für d und n_D , sowie die spezifischen Exaltationen folgen. In Tabelle 2 sind jeweils die Ergebnisse der Beobachtungen an den reinsten Präparaten einge-etzt worden; nur für das 5-Methyl-hexadien-(2,4) geben wir 2 Reihen von Bestimmungen, da es in diesem Fall zweifelhaft war, welches der beiden Präparate als das reinere anzusehen sei. Die Zahlen der Tabelle 3 für diesen Körper sind aus den Mittelwerten berechnet worden.

Bei der Umrechnung der Indices auf 20° wurde nicht der übliche Faktor 0.00045 für je 1° benutzt, sondern die Zahl 0.00056, da Bestimmungen an 2 Dienen für das Intervall 10–20° die Werte 0.00058 und 0.00054 für jenen Faktor ergaben. Praktisch ist der Unterschied kaum von Bedeutung, doch kommt ihm ein gewisses theoretisches Interesse zu.

Weil, wie bemerkt, die Diene nur schwer in völlig reinem Zustande zu erhalten sind, kann eine Gewähr für die unbedingte Richtigkeit der gefundenen Werte nicht übernommen werden. Da aber die meisten mit den zuverlässigsten Beobachtungen anderer Forscher befriedigend übereinstimmen, werden sie jedenfalls nur wenig von der Wahrheit abweichen; einige Zweifel bestehen höchstens hinsichtlich des 6-Methyl heptadiens (Nr. 4) und des 5-Methyl hexadiens (Nr. 6), die jedoch das in den Mittelwerten ausgedrückte Gesamtergebnis nicht wesentlich beeinflussen können.

Bei der Bildung der Mittelwerte für die erste Gruppe von Dienen ist das 5-Methyl-hexadien nicht mitberücksichtigt worden, da in

Tabelle 1. Carbinole¹⁾.

Nr.	Name	Strukturformel	Brutto- Formel	Mol.-Gew.	Sdp.
1	Penten-(2)-ol-(4)	CH ₃ CH:CH.CH(OH).CH ₃	C ₅ H ₁₀ O	86.11	64° (62'')
2	Hexen-(2)-ol-(4)	CH ₃ CH:CH.CH(OH).CH ₂ .CH ₃	C ₆ H ₁₂ O	100.13	59° (27'')
3	Hepten-(2)-ol-(4)	CH ₃ CH:CH.CH(OH).CH ₂ .CH ₂	C ₇ H ₁₄ O	114.15	63° (11'')
4	5-Methyl-hexen-(2)-ol-(4)	CH ₃ CH:CH.CH(OH).CH(CH ₃).CH ₂	C ₇ H ₁₄ O	114.15	75° (45'')
5	6-Methyl-hepten-(2)-ol-(4)	CH ₃ CH:CH.CH(OH).CH ₂ .CH(CH ₃).CH ₃	C ₈ H ₁₆ O	128.17	67° (11'')
6	7-Methyl-octen-(2)-ol-(4)	CH ₃ CH:CH.CH(OH).CH ₂ .CH(CH ₂).CH ₃	C ₉ H ₁₈ O	142.19	85° (12'')
7	4-Methyl-hepten-(3)-ol-(5)	CH ₃ CH ₂ CH:C(CH ₃)CH(OH).CH ₂ .CH ₃	C ₈ H ₁₆ O	128.17	66° (17'')
8	4-Methyl-octen-(3)-ol-(5)	CH ₃ CH ₂ CH:C(CH ₃)CH(OH).CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	C ₉ H ₁₈ O	142.19	89° (16'')

Nr.	t	d ₄ ^t	n _D ^t	n _D ^t	n _D ^t	M _a	M _D	M _β -M _α	M _γ -M _α
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1	17.95°	0.8382	1.42558	1.42821	1.43502	26.20	26.30	0.50	0.51
2	23.3°	0.8370	1.43025	1.43286	1.43962	30.79	30.92	0.57	0.58
3	14.4°	0.8422	1.43638	1.43965	1.44620	35.39	35.51	0.64	0.65
4	19.0°	0.8411	1.43139	1.43788	1.44478	35.39	35.44	0.64	0.66
5	15.2°	0.8354	1.43679	1.43926	1.44585	39.99	40.18	0.71	0.72
6	14.5°	0.8402	1.44202	1.44448	1.45114	44.59	44.76	0.78	0.80
7	17.9°	0.8525	1.44525	1.44792	1.45454	39.99	40.04	0.71	0.72
8	19.5°	0.8495	1.44576	1.44838	1.45490	44.59	44.62	0.78	0.79

¹⁾ Literatur für Nr. 1 und 6: Grignard, Thèse, S. 39 u. 42 [1901]; für Nr. 2—4: Reif, B. 41, 2742—2743 [1908]; für Nr. 7 und 8: Bjelouss, B. 43, 2330 [1910], und 45, 625 [1912].

Tabelle 2. Diene¹⁾.

Nr.	Name	Strukturformel	Brutto-Formel	Mol.-Gew.										
1	Pentadien-(2,4)	CH ₂ :CH:CH:CH:CH ₃	C ₅ H ₈ $\overline{2}$	68.09										
2	Hexadien-(2,4)	CH ₃ :CH:CH:CH:CH:CH ₃	C ₆ H ₁₀ $\overline{2}$	82.11										
3	Heptadien-(2,4)	CH ₃ :CH:CH:CH:CH:CH ₃	C ₇ H ₁₂ $\overline{2}$	96.14										
4	6-Methyl heptadien-(2,4)	CH ₃ :CH:CH:CH:CH:CH(CH ₃):CH ₃	C ₈ H ₁₄ $\overline{2}$	110.15										
5	7-Methyl-octadien-(2,4)	CH ₃ :CH:CH:CH:CH:CH(CH ₃):CH(CH ₃):CH ₃	C ₉ H ₁₆ $\overline{2}$	124.18										
6a { 6b }	5 Methyl-hexadien-(2,4)	CH ₃ :CH:CH:CH:CH:CH(CH ₃):CH ₃	C ₇ H ₁₂ $\overline{2}$	96.14										
7	2 Methyl-butadien-(1,3)	CH ₂ :C(CH ₃):CH:CH ₃	C ₆ H ₈ $\overline{2}$	68.09										
8	4-Methyl heptadien (3,5)	CH ₃ :CH ₂ :CH:CH:CH(CH ₃):CH:CH:CH ₃	C ₈ H ₁₄ $\overline{2}$	110.15										
9	4-Methyl-octadien (3,5)	CH ₃ :CH ₂ :CH:CH(CH ₃):CH:CH:CH ₂ :CH ₃	C ₉ H ₁₆ $\overline{2}$	124.18										
10	2,3-Dimethyl-butadien-(1,3)	CH ₃ :C(CH ₃):C(CH ₃):CH ₃	C ₆ H ₈ $\overline{2}$	82.11										
Nr.	t	d ₄ ^t	n _D ^t	n _D ^t	n _D ^t	n _D ^t	M _D	M _β -M _α	M _γ -M _α					
1	13.6°	0.6887	1.42991	1.43443	1.44655	1.45694	24.18	25.53	25.77	0.58	0.86	0.91	1.39	
2	15.05°	0.7237	1.44962	1.45420	1.46651	1.47764	28.77	30.46	28.97	30.73	0.65	0.98	1.62	
3	16.3°	0.7341	1.45101	1.45543	1.46695	1.47735	33.37	35.26	33.59	35.56	0.72	1.07	1.77	
4	15.5°	0.7361	1.44887	1.45302	1.46397	1.47379	37.97	40.13	38.21	40.45	0.79	1.16	1.91	
5	11.6°	0.7515	1.45427	1.45831	1.46903	1.47812	42.57	44.58	42.83	44.92	0.86	1.24	2.03	
6a	19.7°	0.7439	1.4639	1.46117	1.47340	1.48433	33.37	35.17	33.59	35.47	0.72	1.11	1.82	
6b	19.63°	0.7473	1.45589	1.4637	1.47262	1.48316	33.37	34.96	33.26	35.26	0.72	1.10	1.81	
7	18.8°	0.6826	1.11902	1.4309	1.43422	1.44405	24.18	25.19	24.36	25.40	0.58	0.80	0.91	1.31
8	24.4°	0.7598	1.45610	1.46008	1.47125	1.48103	37.97	39.42	38.21	39.71	0.79	1.12	1.26	1.84
9	20.3°	0.7708	1.46206	1.46617	1.47724	1.48708	42.57	44.30	42.83	44.63	0.86	1.24	1.37	2.04
10	22.1°	0.7739	1.43307	1.43703	1.44758	1.45704	28.77	29.48	28.97	29.72	0.65	0.86	1.03	1.41

¹⁾ Literatur für Nr. 1—6: Reif, B. 41, 2744—2745 [1908]; Harries, A. 410, 57 [1915]; für Nr. 8—9: Bjelonas, B. 43, 2332 [1910] und 45, 626 [1912]. — Literaturnachweise für Nr. 7 (Isopren) und Nr. 8 finden sich A. 415, 124 Ann.

Tabelle 3. Spezifische Exaltationen der Diene.

Nr.	Formel	Sdp.	d_{20}^t	n_D^{20}	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1	$\text{CH}_3, \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$	43°	0.685	1.4309	+ 1.98	+ 2.07	+ 48%	+ 53%
2	$\text{CH}_3, \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_3$	80°	0.720	1.4514	+ 2.06	+ 2.14	+ 51%	+ 57%
3	$\text{CH}_3, \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2, \text{CH}_3$	107°	0.731	1.4534	+ 1.97	+ 2.05	+ 49%	+ 55%
4	$\text{CH}_3, \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_3), \text{CH}_3$	117°	0.733	1.4505	+ 1.96	+ 2.03	+ 47%	+ 52%
5	$\text{CH}_3, \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2, \text{CH}(\text{CH}_3), \text{CH}_3$	149°	0.751	1.4553	+ 1.62	+ 1.68	+ 44%	+ 48%
				Mittel:	+ 1.92	+ 1.99	+ 48%	+ 53%
6	$\text{CH}_3, \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3), \text{CH}_3$	104°	0.745	1.4606	+ 1.77	+ 1.85	+ 53%	+ 59%
7	$\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3), \text{CH}:\text{CH}_2$	34°	0.682	1.4224	+ 1.48	+ 1.53	+ 38%	+ 44%
8	$\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3), \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_3$	131°	0.763	1.4625	+ 1.32	+ 1.36	+ 42%	+ 46%
9	$\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3), \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2, \text{CH}_3$	150°	0.771	1.4663	+ 1.39	+ 1.45	+ 44%	+ 49%
				Mittel:	+ 1.40	+ 1.45	+ 41%	+ 46%
10	$\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3), \text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$	70°	0.725	1.4382	+ 0.86	+ 0.91	+ 32%	+ 37%

seinem Molekül eine seitliche Störung der Konjugation vorhanden ist, die möglicherweise die Exaltationen etwas herabdrückt. Ähnlich wirkt vielleicht auch die Verzweigung der Kette in den Körpern Nr. 5 und 6. Man wird daher die »Normalwerte« der spezifischen Exaltationen für Diene mit ungestörter Konjugation und unverzweigter Kette noch ein wenig höher als jene Mittelwerte ansetzen dürfen.

Man kann somit für die verschiedenen Gruppen der Diene mit konjugiertem System die folgenden abgerundeten Normalwerte der spezifischen Exaltation annehmen, deren Genauigkeit für die meisten Zwecke ausreichend ist.

		$E \Sigma_{\text{Refr.}}$	$E \Sigma_{\text{Disp.}}$
Diene mit	ungestörter	+ 2.0	+ 50 %
	zweifach gestörter	+ 1.4	+ 43 »
	einfach	+ 0.9	+ 35 »

Die oft beobachtete Erscheinung, daß Störungen das Zerstreuungsvermögen weniger beeinflussen als das Brechungsvermögen, tritt auch hier deutlich zutage.

Über die Beziehungen der einzelnen physikalischen Konstanten dieser Kohlenwasserstoffe zu ihrer Struktur wäre etwa Folgendes zu sagen:

Bei den Siedepunkten machen sich zwei Einflüsse bemerkbar: Verzweigung der Kette drückt den Siedepunkt in bekannter Weise herab, Annäherung von Methyl an eine Doppelbindung erhöht ihn, eine Erscheinung, die man auch bei cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet¹⁾. Jedoch kommt diese Regelmäßigkeit bei den Dienen anscheinend nicht in allen Fällen deutlich zum Ausdruck.

Die Dichte isomerer Verbindungen steigt verhältnismäßig recht beträchtlich, wenn Methyl an ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom tritt, wie ein Vergleich von Nr. 6 mit 3, 8 mit 4 und 9 mit 5 lehrt. Bei den Cyclohexenen (a. a. O.) ist diese Gesetzmäßigkeit gleichfalls scharf ausgeprägt.

Auch der Brechungsindex wächst mit der gedachten Änderung der Struktur (vergl. dieselben Beispiele), wiederum im Einklang mit dem Verhalten cyclischer Verbindungen, bei denen jedoch dieser Zusammenhang weniger klar hervortritt.

Von Interesse würde ein Vergleich des spektrochemischen Verhaltens der Diene mit dem einfacher ungesättigter Aldehyde und Ketone sein. Das über diese Verbindungen vorliegende Material ist aber vorläufig zu spärlich und unsicher und muß daher erst geprüft und ergänzt werden.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ Auwers, A 410, 829 [1915].