

339. K. v. Auwers: Bemerkung zu der Abhandlung von Kurt H. Meyer: »Zur Kenntnis der Substitutionsvorgänge<sup>1)</sup>«.

(Eingegangen am 21. Oktober 1921.)

Vor 10 Jahren<sup>2)</sup> wies ich nach, daß der Zutritt sauerstoffhaltiger Substituenten, wie OH, O.Alk und O.Ac, an das seitliche Kohlenstoffatom einer Konjugation deren exaltierende Wirkung erheblich verstärkt. Da nach Brühl jene Radikale, ebenso wie einfache und alkylierte Aminogruppen, in optischer Hinsicht als ungesättigt anzusehen sind, sprach ich den Gedanken aus, daß die Partialvalenzen jener Gruppen mit den vorhandenen Doppelbindungen eine Art von gehäufte Konjugation  $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O} \cdots$  bilden könnten, und hierauf

R

die starke spektrochemische Wirkung zurückzuführen sei.

K. H. Meyer glaubt, daß diese Ansicht sich nicht aufrecht erhalten lasse, da eine Methylgruppe sich ganz ähnlich wie jene Radikale verhalte, und sucht dies durch die Gegenüberstellung der spezifischen Exaltationen einer Reihe von Verbindungen zu belegen<sup>3)</sup>. Indessen ist das von ihm beigebrachte Material nicht beweiskräftig; auch hat er übersehen, daß zahlreiche Tatsachen gegen seine Auffassung sprechen.

Die Differenz zwischen Benzoesäure-äthylester ( $E_{SD} = +0.49$ ) und o-Toluylsäure-äthylester ( $E_{SD} = +0.53$ ) liegt völlig innerhalb der Fehlergrenzen. Ganz abgesehen davon sind aber die Verhältnisse bei aromatischen und hydro-aromatischen Verbindungen ganz anders als bei acyclischen Substanzen. In cyclischen Körpern befinden sich, wie an anderer Stelle<sup>4)</sup> ausführlich dargelegt wurde, konjugierte Doppelbindungen regelmäßig in einem mehr oder weniger ausgeprägten Zustand »optischer Neutralisation«, der durch Substituenten, auch sonst optisch unwirksame, verändert wird. Daher können in solchen Verbindungen auch ge-ättigte Radikale, wie Methyl, Exaltationen hervorrufen oder vorhandene Exaltationen steigern. Jedoch hängt die Wirkung von der Stellung des Methyls und von der Natur der außer ihm am Ring haftenden Substituenten ab, wie gleichfalls seinerzeit<sup>5)</sup> gezeigt wurde. Daß hierbei ortho-ständiges Methyl unter Umständen auch einen dèprimierenden Einfluß ausüben kann, beweist besonders deutlich das Beispiel des o-Methyl-zimtsäure-äthylesters<sup>6)</sup>. Weiteres über das spektrochemische Verhalten der Alkyle

<sup>1)</sup> B. 54, 2265 [1921].

<sup>2)</sup> B. 44, 3514 [1911].

<sup>3)</sup> Vergl. die Tabelle auf S. 2271.

<sup>4)</sup> A. 415, 98, 135 ff. [1918].

<sup>5)</sup> A. 408, 212 [1915].

<sup>6)</sup> A. 413, 255 [1916].

in aromatischen Verbindungen im Vergleich mit anderen Substituenten kann der kürzlich an anderer Stelle<sup>1)</sup> gegebenen tabellarischen Übersicht entnommen werden.

Von den Beispielen K. H. Meyers aus der Reihe der aliphatischen Verbindungen darf das Paar  $\beta$ -Äthoxy-acrylsäure-äthylester ( $E\Sigma_D = +0.98$ ) und  $\beta$ -Äthoxy-crotonsäure-äthylester ( $E\Sigma_D = +1.08$ ) ausgeschieden werden, da auch dieser Unterschied die Fehlergrenze zum mindesten streift, und überdies hier vielleicht die leichtere Polymerisierbarkeit der Acrylderivate (vergl. unten) mit-spricht.

So bleibt nur die folgende Reihe übrig, die für die exaltierende Wirkung des Methyls zu sprechen scheint.

	aktive Gruppe	$E\Sigma_D$
Acrylsäure-äthylester, $\text{CH}_2\text{:CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	—	—
Crotonsäure-äthylester, $\text{CH}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	+ 0.49
$\beta$ -Methyl-crotonsäure-äthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3, \text{CH}_3$	+ 0.82

Bei näherer Prüfung ändert sich aber das Bild. Acrylsäure und ihre Ester gehören bekanntlich zu den polymerisationsfähigsten Substanzen, die wir kennen, und es ist daher, ebenso wie beispielsweise beim Acrolein, äußerst schwierig, die Konstanten an reinen monomeren Präparaten zu bestimmen. Schon früher<sup>2)</sup> haben Eisenlohr und ich darauf hingewiesen, daß das von Kahlbaum untersuchte Präparat, das K. H. Meyer für seine Vergleiche benutzt, bereits z. T. polymerisiert gewesen sein muß, denn aus seinen Beobachtungen berechnet sich der unmögliche Wert  $E\Sigma_D = -0.23$ .

Auch eine kürzlich erschienene Arbeit von Mouren, Murat und Tampion<sup>3)</sup> beweist erneut, wie schwer es ist, völlig reine Acrylsäure-ester zu gewinnen; denn aus den Bestimmungen dieser Forscher an 6 Acrylsäure-estern ergeben sich  $E\Sigma_D$ -Werte, die zwischen +0.62 und -0.25 schwanken, während die reinen monomeren Substanzen ungefähr gleich hohe spezifische Exaltationen besitzen werden. Unter der Voraussetzung, daß sämtliche Beobachtungen technisch einwandfrei sind, würde man die Differenzen auf den ungleichen Grad der Polymerisation der einzelnen Präparate zurückzuführen und den höchsten Wert, der beim Methylester gefunden wurde, als den wahrscheinlichsten anzusehen haben. Es ist zugleich der, den man nach Analogien etwa erwarten kann. Natürlich darf man ihn deswegen nicht ohne weiteres als unbedingt richtig bezeichnen; die vorstehenden Darlegungen sollen nur beweisen, daß man Angaben über die spektrochemischen Konstanten von Acrylsäure-estern vorläufig überhaupt nicht zu Vergleichen heranziehen darf.

<sup>1)</sup> A. 422, 188 [1921]

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 82, 162 [1910].

<sup>3)</sup> C. 1921, II 820.

An Stelle des für den Crotonsäure-ester in der Meyerschen Tabelle gegebenen Wertes ist der später gefundene<sup>1)</sup>, etwas höhere  $E\Sigma_D = +0.57$  zu setzen.

Bei der dritten Substanz liegt ein Versehen vor, denn die in Eisenlohrs »Spektrochemie« auf S 153 für den  $\beta$ -Methyl-crotonsäure-ester aufgeführten und von K. H. Meyer übernommenen Werte beziehen sich in Wirklichkeit auf den Geraniumsäure-methylester<sup>2)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$ , der in seinem Bau nicht unwesentlich vom Crotonsäure-ester abweicht. Für den oben erwähnten, gewöhnlich als  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure-ester bezeichneten, Körper war früher  $E\Sigma_D = +0.51$  gefunden worden; neuere — unveröffentlichte — Beobachtungen haben die Zahl  $+0.66$  ergeben.

Will man den für den Acrylsäure-methylester gefundenen Wert als richtig ansehen, so liegen die spezifischen Exaltationen der drei Homologen innerhalb der Fehlergrenzen beieinander; von einem exaltierenden Einfluß des Methyls kann also auch hier nicht die Rede sein.

Beiläufig sei bemerkt, daß man auch den eben erwähnten Geraniumsäure-ester nicht wohl als einen Beweis für das Gegenteil anführen kann, da die freie Geraniumsäure<sup>3)</sup> nur etwa ebenso stark exaltiert ist wie die Crotonsäure, und das ganz analog gebaute Citral,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{O}$ , sogar eine kleinere Exaltation ( $E\Sigma_D = +1.28$ ) besitzt als der Crotonaldehyd ( $E\Sigma_D = +1.85$ ).

Die Erscheinung, die man beim Citral beobachtet, ist keineswegs vereinzelt, sondern so häufig, daß Eisenlohr und ich<sup>4)</sup> seinerzeit geglaubt haben, neben dem Begriff der »zentralen« Störung den der »seitlichen« Störung einführen zu sollen, da es den Anschein hatte, als ob regelmäßig der Zutritt eines Methyls oder sonstigen Alkyls an ein seitliches Kohlenstoffatom eines konjugierten Systems die spektrochemischen Exaltationen herabdrücke. Auch Eisenlohr bespricht in seinem Buch (S. 121) die »seitliche« Störung, was von K. H. Meyer nicht beachtet worden ist. Wenn sich auch später herausgestellt hat, daß die Wirkung seitlicher Substituenten einer Konjugation sich nicht immer in dem gedachten Sinne äußert, und der Begriff der seitlichen Störung daher allmählich in den Hintergrund getreten ist, so spricht doch der Umstand, daß jene Regel überhaupt aufgestellt werden konnte, zur Genüge gegen K. H. Meyers Annahme von der exaltierenden Wirkung des Methyls. Von der Aufzählung von

<sup>1)</sup> B. 45, 2785, 2805 [1912].

<sup>2)</sup> J. pr [2] 84, 25 [1911].

<sup>3)</sup> a. a. O., S. 23.

<sup>4)</sup> B. 43, 814 [1910].

Beispielen sehe ich ab, da sie mit Leichtigkeit aus den Tabellen der früheren Arbeiten von Eisenlohr und mir entnommen werden können<sup>1)</sup>.

Methyl und die eingangs aufgeführten sauerstoff-haltigen Gruppen sind sich daher spektrochemisch nicht ähnlich, und es liegt zurzeit kein Grund vor, die für den stark exaltierenden Einfluß von OH, O.R und O.Ac vorgeschlagene Erklärung aufzugeben.

Daß Methyl und die sauerstoff-haltigen Radikale in aromatischen Verbindungen nicht selten chemisch ähnlich wirken können, erklärt sich ungezwungen daraus, daß ebenso wie die optische, so auch die chemische Neutralisation der Doppelbindungen in aromatischen Gebilden durch beliebige Substituenten verändert wird, wobei das Maß des Einflusses von der Natur des eintretenden Radikals, beispielsweise seiner größeren oder geringeren Sättigung, abhängt.

Marburg, Chemisches Institut.

#### 340. Karl Ziegler: Über Halochromie Erscheinungen bei Diaryl-styryl-carbinolen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1921.)

Die kürzlich in diesen Berichten erschienene Arbeit von Kurt Heß und Wilhelm Weltzien<sup>2)</sup> »Über das Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol und seine Analogen« berührt ein Gebiet, das ich seit längerer Zeit bearbeite, so nahe, daß ich mich veranlaßt fühle, schon jetzt die vorläufigen Ergebnisse meiner Untersuchungen, die ich mit mehreren Mitarbeitern fortführe, zu veröffentlichen.

Die theoretischen Grundgedanken meiner Versuche sind genau die gleichen, wie sie die genannten Forscher am Anfang ihrer Arbeit auseinandersetzen. Ich nehme an, daß ein Zusammenhang besteht zwischen den Halochromie-Erscheinungen der Triaryl-carbinole und der Existenzfähigkeit der Triaryl-methyle. Weiter suche ich den Grund beider Erscheinungen an Hand der Thieleschen Theorie der Affinitätsverteilung<sup>3)</sup> in den durch die Partialvalenz der Doppelbindungen des Benzolkerns bedingten, ungesättigten Eigenschaften der Benzolkerne. Dann sollte es aber möglich sein, die aromatischen Reste des Triphenyl-methans gegen ungesättigte Gruppen zu ersetzen, ohne die erwähnten typischen Eigenschaften seiner Derivate zu beeinträchtigen. Von ähnlichen Überlegungen ausgehend, hat schon

<sup>1)</sup> Vergl. besonders J. pr. [2] 82, 65 [1910]; 84, 1 [1911].

<sup>2)</sup> B. 54, 2411 [1921].

<sup>3)</sup> A. 306, 126 Anm. 54 [1899].