

254. K. v. Auwers: Spektrochemische Notizen.

(Eingegangen am 2. Mai 1923.)

1. Ungesättigte γ -Lactone.

(Nach Versuchen von H. Wissebach.)

Wie kürzlich in unserer Arbeit¹⁾ über die Konfiguration der Crotonsäuren erwähnt wurde, hatte man daran gedacht, die Fähigkeit der γ -Chlor-crotonsäure zur Lactonbildung zu untersuchen. Um das $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$ zu erwartende Δ^1 -Crotonlacton möglichst sicher O identifizieren zu können, war es erforderlich, die spektrochemischen Konstanten von Δ^1 - und Δ^2 -Lactonen kennen zu lernen. Überdies machten Beobachtungen an gesättigten und ungesättigten cyclischen Oxyden auf dem Gebiet der Zucker-Chemie (s. das nächste Kapitel) es gleichfalls wünschenswert, das spektrochemische Verhalten ähnlich gebauter Lactone festzustellen.

Die in der Literatur²⁾ vorliegenden Angaben über gesättigte Lactone weisen sämtlich darauf hin, daß diese Substanzen spektrochemisch normal sind; es lag inthrin kein Anlaß vor, sich weiter mit diesen Verbindungen zu beschäftigen.

Von ungesättigten Lactonen wurden untersucht: die beiden Angelicalactone, das β -Methyl- Δ^1 -angelicalacton, das α, α -Dimethyl-angelicalacton und die beiden δ -Phenyl-angelicalactone.

Die Gewinnung vollkommen reiner Präparate der beiden Angelicalactone bot anfangs Schwierigkeiten; denn so lange wir nach dem bequemen Verfahren von J. Thiele³⁾ arbeiteten, d. h. Lävulinsäure mit Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen Acetylchlorid behandelten, erhielten wir Präparate, die trotz aller Reinigungsversuche ein unwahrscheinlich niedriges Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besaßen.

Beispielsweise berechneten sich aus den Beobachtungen an einer Probe, die den richtigen Siedepunkt besaß — $\text{Sdp}_{11} 54^\circ$, statt $\text{Sdp}_{12} 55-56^\circ$ — und nur 2.5° zu tief schmolz — bei 16° , statt bei 18.5° — folgende $E\Sigma$ -Werte:

$$E\Sigma_\alpha = -0.32, E\Sigma_D = -0.33, E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = -4\%, E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = -4\%.$$

Erst als wir zu der umständlicheren alten Arbeitsweise von Wolff⁴⁾ zurückkehrten und reine Lävulinsäure der trocknen Destillation unterwarfen, gelang es, ein Präparat des α -Angelicalactons zu gewinnen, das bei 18° schmolz, unter 12 mm Druck bei 56.5° siedete und als völlig rein angesehen werden durfte. Wahrscheinlich hielten die auf dem anderen Wege bereiteten Proben hartnäckig Spuren der sogen. Acetyl-lävulin-säure zurück.

 α - oder Δ^2 -Angelicallacton (II, Tab. 1).

Die Substanz wurde in unterkühltem Zustand untersucht.

$$d_4^{13.2} = 1.0904; d_4^{20} = 1.084; n_\alpha = 1.44776, n_{\text{He}^{4a}} = 1.45064, n_\beta = 1.45771, n_\gamma = 1.46381 \text{ bei } 13.2^\circ; n_{\text{He}}^{20} = 1.4476.$$

¹⁾ B. 56, 715 [1923].

²⁾ vergl. Eymann, Rech. refr., herausg. von Holleman, S. 500 [1919]; Auwers und M. Schmidt, B. 46, 463 [1913]; Auwers und A. Heinze, B. 52, 585 [1919].

³⁾ A. 319, 184 [1901]. ⁴⁾ A. 229, 250 [1885].

^{4a)} Wegen des Ersatzes von n_D durch n_{He} vergl. Kapitel 4 dieser Arbeit

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_6O^2O''$ (98.05)	24.13	24.28	0.47	0.75
Gef.	24.06	24.20	0.46	0.74
EM	-0.07	-0.08	-0.01	-0.01
$E\Sigma$	-0.07	-0.08	-2%	-1%

Zur Umlagerung in das Δ^1 -Lacton erhitzte man das reine α -Lacton nach der Vorschrift von Thiele mit einigen Tropfen Triäthylamin und rektifizierte das Produkt sorgfältig. Es siedete unter 10 mm Druck bei 86.5° ; Thiele fand Sdp.₁₅ 89° .

β - oder Δ^1 -Angelicalacton (I, Tab. 1).

Das Präparat wurde zweimal untersucht und dazwischen von neuem destilliert.

I. $d_4^{13.5} = 1.0822$; $d_4^{20} = 1.076$; $n_\alpha = 1.45975$, $n_{He} = 1.46327$, $n_\beta = 1.47160$, $n_\gamma = 1.47945$ bei 13.5° ; $n_{He}^{20} = 1.4603$.

II. $d_4^{15.2} = 1.0783$; $d_4^{20} = 1.074$; $n_\alpha = 1.45936$, $n_{He} = 1.46268$, $n_\beta = 1.47092$, $n_\gamma = 1.47813$ bei 15.2° ; $n_{He}^{20} = 1.4605$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_6O^2O''$ (98.05)	24.13	24.28	0.47	0.75
Gef. {	24.80	24.97	0.55	0.91
II. {	24.88	25.03	0.53	0.86
EM (Mittel)	+0.71	+0.72	+0.07	+0.135
$E\Sigma$	+0.72	+0.73	+15%	+18%

Die Δ^1 - und Δ^2 -Form des β -Methyl-angelicalactons sind von Pauly, Gilmour und Will⁵⁾ beschrieben worden. Hr. Pauly hatte die Freundlichkeit, uns Präparate von beiden Substanzen, die von seinen früheren Untersuchungen stammten, zur Verfügung zu stellen, wofür wir bestens Dank sagen. Leider hatte sich, wie die Untersuchung ergab, das labile Δ^2 -Derivat während der langen Aufbewahrungszeit anscheinend vollständig in das Δ^1 -Isomere umgelagert, so daß nur diese Verbindung in unverändertem Zustand zu Gebote stand.

β -Methyl- Δ^1 -angelicalacton (III, Tab. 1).

Sdp.₁₂ = 109° ; $d_4^{16.2} = 1.0602$; $d_4^{20} = 1.057$ (Pauly, Gilmour und Will: 1.061); $n_\alpha = 1.46393$, $n_{He} = 1.46740$, $n_\beta = 1.47566$, $n_\gamma = 1.48285$ bei 16.2° ; $n_{He}^{20} = 1.4657$; Pauly, Gilmour und Will: 1.4644.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_6O^2O''$ (112.06)	28.73	28.89	0.54	0.87
Gef.	29.16	29.35	0.68	1.02
EM	+0.43	+0.46	+0.09	+0.15
$E\Sigma$	+0.38	+0.41	+17%	+17%

α , α -Dimethyl-angelicalacton (IV, Tab. 1).

Dieses, zuerst von Pinner⁶⁾ erhaltene Lacton stellten wir nach seiner Vorschrift durch langsame Destillation von Mesitonsäure dar. Das in ätherischer Lösung durch Pottasche gereinigte Produkt ging unter 18 mm Druck bei 64° über und erstarrte sofort zu wasserhellen Würfeln, die bei 22° schmolzen. Pinner gibt Schmp. 24° an.

Die Substanz wurde in unterkühltem Zustand untersucht.

5) A. 403, 153 [1914].

6) B. 15, 579 [1882].

$d_4^{13.7} = 0.9818$; $d_4^{20} = 0.976$; $n_\alpha = 1.43314$, $n_{\text{He}} = 1.43593$, $n_\beta = 1.44247$, $n_\gamma = 1.44820$ bei 13.7° ; $n_{\text{He}}^{20} = 1.4331$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O^{\alpha}O^{\gamma}\bar{\beta}$ (126.08) . . .	33.33	33.51	0.61	0.98
Gef.	33.39	33.57	0.62	1.00
EM	+0.06	+0.06	+0.01	+0.02
EΣ	+0.05	+0.05	+2%	+2%

δ -Phenyl- Δ^1 -angelicalacton (V, Tab. 1).

Diese von Fittig und Stern⁷⁾, sowie von Thiele und Wedemann⁸⁾ untersuchte Verbindung stellten wir nach dem abgekürzten Verfahren der letztgenannten Autoren dar. Irgendwelche Konstanten sind bisher für den Körper, der ein zähflüssiges, gelbes Öl darstellt, nicht angegeben worden. Wir fanden Sdp.₁₆ 193—195°, Sdp._{1.5} 151°.

$d_4^{14.9} = 1.1537$; $d_4^{20} = 1.149$; $n_\alpha = 1.56004$, $n_{\text{He}} = 1.56580$, $n_\beta = 1.58011$, $n_\gamma = 1.59295$ bei 14.9° ; $n_{\text{He}}^{20} = 1.5633$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{10}O^{\alpha}O^{\gamma}\bar{\beta}$ (174.08) . . .	48.04	48.38	1.12	1.81
Gef.	48.79	49.21	1.43	2.34
EM	+0.75	+0.88	+0.31	+0.53
EΣ	+0.43	+0.48	+28%	+29%

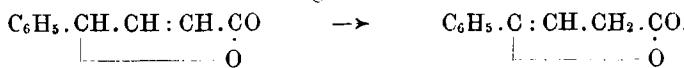
δ -Phenyl- Δ^2 -angelicalacton (VI, Tab. 1).

Man erhitzte das Δ^1 -Lacton mit etwas Triäthylamin einige Stunden auf dem Wasserbade, entfernte durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure aus der ätherischen Lösung die Base, trocknete über Natriumsulfat und saugte den Äther in einem Strom trockner Luft ab, bis der Brechungswinkel des Rückstandes für Heliumlicht konstant geworden war. Von einer Vakuum-Destillation sah man ab, da bei dieser eine partielle Umlagerung hätte eintreten können.

$d_4^{15.7} = 1.1173$; $d_4^{20} = 1.113$; $n_\alpha = 1.52622$, $n_{\text{He}} = 1.58055$, $n_\beta = 1.54129$ bei 15.7° ; $n_{\text{He}}^{20} = 1.5286$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{10}O^{\alpha}O^{\gamma}\bar{\beta}$ (174.08) . . .	48.04	48.38	1.12
Gef.	47.84	48.17	1.14
EM	-0.20	-0.21	+0.02
EΣ	-0.11	-0.10	+2%

Die spektrochemischen Konstanten weisen darauf hin, daß im Molekül dieser Substanz keine Konjugation vorhanden ist, daß also vermutlich beim Erhitzen des Δ^1 -Lactons mit Triäthylamin eine Verschiebung der Doppelbindung aus der α , β - in die β , γ -Stellung stattgefunden hat. In der Regel wirkt die Base allerdings umgekehrt, jedoch pflegt die Reaktion zu einem Gleichgewicht zwischen beiden Formen zu führen, auch hat Thiele⁹⁾ festgestellt, daß das 3-Phenyl- Δ^1 -crotonlacton entgegen der Regel durch Amin in das Δ^2 -Derivat umgewandelt wird:



Hier wird freilich die Umlagerung durch die auch in anderen Fällen beob-

⁷⁾ A. 268, 88 [1892].

⁸⁾ A. 347, 134 [1906].

⁹⁾ A. 319, 118 [1901].

achtete anziehende Wirkung des Phenyls verständlich, die in unserem Beispiel wegen der größeren Entfernung des Phenyls nicht ohne weiteres in gleicher Weise zu erwarten ist. Ausgeschlossen ist ein derartiger Einfluß jedoch nicht; denn Riiber¹⁰⁾ hat beobachtet, daß die 3,4-Dihydrocinnamyliden-malonsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CO_2H)_2$, bei der Abspaltung von Kohlendioxyd im Gegensatz zu den rein aliphatischen Alkyldien-malonsäuren fast ausschließlich eine Δ^2 -Säure statt des zu erwartenden Δ^1 -Isomeren liefert.

Da das von uns gewonnene Lacton noch nicht chemisch untersucht worden ist, kann die aus seinem spektrochemischen Verhalten abgeleitete Formel nur mit Vorbehalt gegeben werden, wenn wir sie auch für ziemlich wahrscheinlich halten möchten.

Das Wesentliche der im vorstehenden besprochenen Versuche ist in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1.	I. $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH$ O — CO	1.075	1.460	+ 0.72	+ 0.73	+ 15%	+ 18%
2.	II. $CH_3 \cdot C \cdot CH \cdot CH_3$ O — CO	1.084	1.448	- 0.07	- 0.08	- 2%	- 1%
3.	III. $CH_3 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH$ O — CO	1.057	1.466	+ 0.38	+ 0.41	+ 17%	+ 17%
4.	IV. $CH_3 \cdot C \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$ O — CO	0.976	1.433	+ 0.05	+ 0.05	+ 2%	+ 2%
5.	V. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH$ O — CO	1.149	1.563	+ 0.43	+ 0.48	+ 28%	+ 29%
6.	VI. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH \cdot CH_2$ O — CO (?)	1.113	1.529	- 0.11	- 0.10	+ 2%	—

Man sieht, daß man Δ^1 - und Δ^2 -Lactone an ihrem ungleichartigen spektrochemischen Verhalten unterscheiden kann, worauf schon Pauly im Falle der isomeren β -Methyl-angelicalactone hingewiesen hat. Daß Δ^1 -Lactone niedrigere Exaltationen besitzen als entsprechend gebaute acyclische ungesättigte Ketone, entspricht der allgemeinen Regel, daß Ringschluß Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen herabzumindern pflegt. Aber auch im Vergleich mit cyclischen Ketonen erscheinen die Exaltationen jener Lactone etwas gering. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dies z. T. mit der Beschaffenheit der Präparate zusammenhängt; denn es war in verschiedenen Fällen ungewöhnlich schwierig, Proben zu gewinnen, die den Eindruck vollkommener Reinheit machten, und wir können nicht behaupten, daß sämtliche Präparate wirklich in diesem Zustand vorgelegen haben. Auch das Schwanken der Exaltationen könnte auf einen ungleichen Reinheitsgrad hindeuten. Es ist aber nicht anzunehmen, daß das Zerstreuungsvermögen der Verbindungen durch etwaige Reste von Verunreinigungen wesentlich berührt worden sei; die nur schwache Erhöhung der Dispersion,

¹⁰⁾ B. 38, 2744 (1905).

die bei den rein aliphatischen Δ^1 -Lactonen beobachtet wurde, scheint daher eine charakteristische Eigentümlichkeit dieser Substanzen zu sein.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die spektrochemische Untersuchung vollkommen die Konstitution bestätigt hat, die Thiele, z. T. unter Abänderung früherer Formeln, aus chemischen Gründen für die einzelnen Körper abgeleitet hat.

2. Oxy-aldehyde und Oxy-ketone, Acetale und Halbacetale.

Bei ihren interessanten Arbeiten über Oxyderivate von Aldehyden und Ketonen und deren Halbacetale haben Helferich¹¹⁾ und Bergmann¹²⁾ mehrfach die Spektrochemie zur Entscheidung von Strukturfragen herangezogen. So schloß Helferich aus dem optischen Verhalten des γ -Oxyvaleraldehyds und des δ -Oxy-capronaldehyds, daß diese Verbindungen in Wirklichkeit ganz oder zum größten Teil in den cyclischen Formen (X und IX, Tab. 3) bestehen. Umgekehrt fand Bergmann, daß die Molrefraktion des δ -Aceto-butylalkohols dafür spricht, daß dieser Körper tatsächlich ein acyclisches Oxy-keton ist. Indessen erscheint es diesem Forscher doch recht fraglich, ob hier dem Befund allzugroße Bedeutung beizulegen sei, da für das cyclisch gebaute Methyl-halbacetal jener Verbindung (VIII, Tab. 2) die Molrefraktion gegenüber dem theoretisch berechneten Wert durchweg um 0.3 Einheiten zu niedrig gefunden wurde.

Da hiernach auch die Helferichschen Schlußfolgerungen unsicher erscheinen könnten, war es wünschenswert, den Sachverhalt etwas näher zu prüfen. Es war zunächst das spektrochemische Verhalten von Acetalen und verwandten Verbindungen festzustellen. Eine systematische Untersuchung dieser Körpergruppe nach dieser Richtung hin ist noch nicht ausgeführt worden, doch liegen in der Literatur hinreichende Beobachtungen vor, um ein ziemlich sicheres Urteil zu gestatten.

Ich gebe im Folgenden der Kürze halber nur die $E\Sigma$ -Werte wieder, die sich aus den einzelnen Versuchsdaten berechnen; wo keine Literatur angegeben ist, handelt es sich um Bestimmungen, die zur Kontrolle oder Ergänzung im biesigen Institut ausgeführt wurden. Das betreffende Beobachtungsmaterial ist am Schluß dieses Kapitels zusammengestellt.

Die Tabelle 2 läßt klar erkennen, daß Anhäufung von Alkoxygruppen an einem Kohlenstoffatom regelmäßig leichte Depressionen sowohl des Brechungs- wie des Zerstreuungsvermögens hervorruft. Dies entspricht ganz der ähnlichen, jedoch meist schwächeren Wirkung von *gem.* Dialkylgruppen.

Bei den untersuchten cyclischen Halbacetalen sind allerdings nicht in allen Fällen Depressionen beobachtet worden, doch dürfte dies wohl auf unvollkommene Reinheit einzelner Präparate oder kleine Ungenauigkeiten der Bestimmungen zurückzuführen sein. Beispielsweise siedete die von Helferich untersuchte kleine Probe (2.5 g) des Methylhalbacetals von δ -Oxy-capronaldehyd (Nr. 10=VII) unter 110 mm Druck zwischen 71.5° und 76°, bot also keine Gewähr für vollkommene Reinheit. Dagegen ging der Cyclo-aceto-butylalkohol-methyläther (Nr. 11=VIII), von

¹¹⁾ B. 52, 1123, 1800 [1919]; Helferich und Malkomes, B. 55, 702 [1922]; Helferich und Russe, B. 56, 759 [1923].

¹²⁾ Bergmann und Miekeley, B. 55, 1390 [1922].

dem mir Hr. Bergmann eine größere Menge zur Verfügung gestellt hatte, unter 103 mm Druck völlig konstant bei 78° über, und 2 Beobachtungsreihen, zwischen denen die Substanz nochmals rektifiziert worden war, lieferten nahezu identische Werte. Man darf danach annnehmen, daß cyclische Halbacetale in reinem Zustand ebenso wie gewöhnliche acyclische Acetale spektrochemisch durch geringe Depressionen charakterisiert sind. Man wird dies um so eher glauben dürfen, als bekanntlich Ringschluß das spektrochemische Verhalten gesättigter Substanzen in der Regel unverändert läßt.

Tabelle 2.

Nr.	Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	Literatur
1.	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	— 0.21 — 0.29	— 0.21 — 0.29	— 4 % — 4 %	— 2 % — 2 %	¹⁾
2.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	— 0.12	— 0.11	± 0 %	— 1 %	²⁾
3.	$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	— 0.08	— 0.07	— 2 %	— 2 %	³⁾
4.	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	— 0.20 — 0.12	— 0.21 — 0.12	— 4 % — 4 %	— 6 % — 4 %	⁴⁾
5.	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	— 0.19 — 0.22	— 0.19 — 0.20	— 5 % — 2 %	— 7 % — 1 %	⁵⁾
6.	$\text{CH}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$		— 0.21			⁶⁾
7.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$		— 0.31			⁷⁾
8.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$		— 0.13			⁸⁾
9.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OCH}_3$ [O]		+ 0.04			⁹⁾
10.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OCH}_3$ VII. [O]		+ 0.11			¹⁰⁾
11.	VIII. $(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ [O]	— 0.22	— 0.23	— 4 %	— 5 %	¹¹⁾

¹⁾ Brühl, B. 30, 159 [1897]. ²⁾ Brühl, A. 203, 26 [1888]. ³⁾ Brühl, B. 30, 159 [1897]. ⁴⁾ Brühl, a. a. O. ⁵⁾ Brühl, A. 203, 24 [1888]. ⁶⁾ Helferich und Russe, B. 56, 762 [1923]. ⁷⁾ Helferich, B. 52, 1807 [1919]. ⁸⁾ Helferich, a. a. O. ⁹⁾ Helferich, B. 52, 1127 [1919]. ¹⁰⁾ Helferich u. Malkomes, B. 55, 708 [1922].
¹¹⁾ Bergmann u. Miekeley, B. 55, 1396 [1922].

Ich stelle nunmehr die $E\Sigma$ -Werte einiger Oxy-aldehyde und Oxy-ketone zusammen. Vom Acetol und vom δ -Oxy-capronaldehyd wurde bisher nur M_D bestimmt; vom γ -Oxy-valeraldehyd und vom δ -Aceto-butylalkohol konnten dagegen an Präparaten, die ich der Freundlichkeit der Hrn. Bergmann und Helferich verdanke, vollständige Beobachtungsreihen durchgeführt werden.

Tabelle 3.

Acetol		$E\Sigma_D$	δ -Oxy-capronaldehyd		$E\Sigma_D$
Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$		+ 0.14 ¹³⁾	Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$	— 0.59 ¹⁴⁾	
» $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2$		+ 0.90 ¹³⁾	» IX. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$	— 0.14 ¹⁴⁾	

¹³⁾ Berechnet aus den Beobachtungen von Kling, A. ch. [8] 5, 496 [1905].

¹⁴⁾ vergl. Helferich und Malkomes, B. 55, 706 [1922].

γ -Oxy-valeraldehyd	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Ber. für $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	-0.69	-0.69	-7%	-8%
» » X. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$	-0.15	-0.13	[+ 5%] ¹⁵⁾	$\pm 0\%$
[O]				
δ -Aceto-butylalkohol	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Ber. für $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	+0.03	+0.04	$\pm 0\%$	$\pm 0\%$
» » $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	+0.50	+0.53	+11%	+8%
[O]				

Das vorstehende Zahlenmaterial läßt (Reinheit der Präparate vorausgesetzt) keinen Zweifel an der Natur der einzelnen Verbindungen. Die beiden Oxy-aldehyde sind sicher cyclisch gebaut, denn für diese Formeln berechnen sich leichte Depressionen wie bei den analogen Halbacetalen, während sich für die offenkettens-förmigen Formeln unmögliche, weil unbegründete Minderbeträge in Refraktion und Dispersion ergeben. Umgekehrt stimmen Brechungs- und Zerstreuungsvermögen der beiden Oxy-ketone gut für die offenen Formeln, während diese Körper als cyclische Substanzen allen Analogien widersprechende Exaltationen aufweisen würden.

Dagegen ist das Anhydrid des δ -Aceto-butylalkohols (XI), wie bereits Lipp¹⁶⁾ annahm, eine cyclische Verbindung; denn an einem Präparat, das Hr. Bergmann übersandte, wurden folgende $E\Sigma$ -Werte erhalten:

Anhydro- δ -aceto-butylalkohol	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
XI. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$	+0.01	+0.03	+2%	+2%
[O]				

Gleichzeitig beweist diese Beobachtungsreihe, daß die leichten Depressionen der Halbacetalen nur von der Anhäufung sauerstoff-haltiger Radikale an einem Kohlenstoffatom herrühren.

Ob es ein typischer Unterschied zwischen Oxy-aldehyden und Oxy-ketonen ist, daß die ersten leichter in cyclische Formen übergehen als die letzteren, werden die weiteren Arbeiten der auf diesem Gebiet tätigen Forscher lehren. Hier sollte nur gezeigt werden, daß auch bei diesen Verbindungen die Spektrochemie ein sicheres Hilfsmittel zur Konstitutionsbestimmung bietet. Natürlich gilt dabei, wie immer, die Einschränkung, daß die Spektrochemie nur feststellen kann, in welcher Form der Hauptsache nach ein Körper vorliegt; kleine Beimengungen einer Nebenform können auf diesem Weg nicht erkannt werden.

Besonders sei aber noch betont, daß für spektrochemische Zwecke in der Regel nur möglichst reine Präparate verwendet werden dürfen, und die Beobachtungen mit aller Sorgfalt angestellt werden müssen. Da es sich bei den isomeren Formen der hier besprochenen Körper nur um verhältnismäßig kleine Zahlenunterschiede handelt, kann z. B. schon eine geringe Menge von Feuchtigkeit oder eine kleine Ungenauigkeit bei der Dichtebestimmung die optischen Werte so entstellen, daß der wahre Charakter der Substanz nicht mehr erkennbar ist. Als Beispiele für Präparate, die zwar für chemische Zwecke brauchbar sind, den Ansprüchen der spektrochemischen Forschung aber nicht genügen, seien die kürzlich von Helferich und Russe¹⁷⁾ beschriebenen isomeren Methylhalbacetale des α, γ -Dioxy-capronaldehyds genannt. Aus den für diese Substanzen angegebenen Konstanten berechnen sich $E\Sigma_D = -0.51$ und $+0.21$, was

¹⁵⁾ Unsicher.

¹⁶⁾ A. 289, 187 [1896]

¹⁷⁾ B. 56, 765 [1923].

zutreffendenfalls sehr bemerkenswert wäre und mit einer Verschiedenheit der Ringe in den Molekülen dieser Isomeren zusammengebracht werden könnte. Da aber die Mengen beider Präparate nur 0.9 und 1 g betragen, und das eine zwischen 103° und 109.5° (unter 12 mm Druck), das andere zwischen 102° und 115° (unter 13–15 mm Druck) überging, liegt es näher, jene Unterschiede in den EΣ-Werten auf die Beschaffenheit der Präparate zurückzuführen. Eine Wiederholung der Bestimmungen an größeren Mengen zuverlässig reiner Präparate würde jedenfalls von großem Interesse sein.

Beobachtungsmaterial.

Methylal: $d_4^{15.2} = 0.8696$. — $d_4^{20} = 0.866$; Brühl: 0.861. — $n_z = 1.35449$, $n_{He} = 1.35623$,

$n_{\beta} = 1.36020$, $n_{\gamma} = 1.36354$ bei 15.2°. — $n_{\alpha}^{20} = 1.3523$; Brühl: 1.3515.

	M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_2H_6O_2$ (76.06).	19.26	19.34	0.28	0.44
Gef.	19.04	19.12	0.27	0.43
EM	— 0.22	— 0.22	— 0.01	— 0.01

Orthokohlenäsüre-äthylester: $d_4^{16.55} = 0.9198$. — $d_4^{20} = 0.917$; Brühl: 0.918. — $n_z^{20} = 1.39334$, $n_{He} = 1.39518$, $n_{\beta} = 1.39954$, $n_{\gamma} = 1.40324$ bei 16.55°. — $n_{\alpha}^{20} = 1.3918$; Brühl: 1.3911.

	M_z	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_9H_{20}O_4$ (192.16).	50.12	50.33	0.73	1.16
Gef.	49.90	50.11	0.70	1.11
EM	— 0.22	— 0.22	— 0.03	— 0.05

Kohlenäsüre-diäthylester: $d_4^{14.75} = 0.9832$. — $d_4^{20} = 0.979$; Brühl: 0.976. — $n_z = 1.38589$, $n_{He} = 1.38780$, $n_{\beta} = 1.39231$, $n_{\gamma} = 1.39603$ bei 14.75°. — $n_{\alpha}^{20} = 1.3835$; Brühl: 1.3834.

	M_z	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_5H_{10}O' O''$ (118.08).	28.46	28.59	0.43	0.69
Gef.	28.20	28.33	0.42	0.68
EM	— 0.26	— 0.26	— 0.01	— 0.01

cyclo- γ -Oxy-valeraldehyd: $d_4^{17.6} = 1.0216$. — $d_4^{20} = 1.019$; Helferich: 1.013. — $n_z = 1.48365$, $n_{He} = 1.43606$, $n_{\beta} = 1.44100$, $n_{\gamma} = 1.44532$ bei 17.6°. — $n_{\alpha}^{20} = 1.4350$; Helferich: $n_D = 1.4346$.

	M_z	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_5H_{10}O' O''$ (102.08).	26.15	26.26	0.37	0.61
Gef.	26.00	26.13	0.39	0.61
EM	— 0.15	— 0.13	+ 0.02	± 0.00

δ-Aceto-butylalkohol: $d_4^{15.4} = 0.9943$. — $d_4^{20} = 0.990$; Bergmann und Miekeley: 0.984¹⁸⁾. — $n_{\alpha} = 1.44937$, $n_{He} = 1.45180$, $n_{\beta} = 1.45752$, $n_{\gamma} = 1.46234$ bei 15.4°. — $n_{\alpha}^{20} = 1.4497$; Bergmann und Miekeley: $n_D = 1.4447$ ¹⁸⁾.

	M_z	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_6H_{12}O' O''$ (116.10).	31.30	31.44	0.49	0.78
Gef.	31.34	31.49	0.49	0.78
EM	+ 0.04	+ 0.05	± 0.00	± 0.00

¹⁸⁾ Nach einer gell. Mitteilung von Hrn. Bergmann beruhen die Angaben: $n_D^{21} = 1.4438$ und $d_4^{21} = 1.0072$ (B. 55, 1395, Zeile 10 v. o. [1922]) auf einem Versehen bei der Herstellung des Manuskriptes. Die richtigen Werte sind: $n_D^{21} = 1.4412$ und $d_4^{21} = 0.9832$.

Cyclo-aceto-butyalkohol-methyläther: $d_4^{16.7} = 0.9485$; $d_4^{20} = 0.946$: Bergmann und Miekeley: 0.946; $n_a = 1.42629$, $n_{He} = 1.42830$, $n_\beta = 1.43324$, $n_\gamma = 1.43742$ bei 16.7°; $n_{He}^{20} = 1.4268$; Bergmann und Miekeley: $n_D = 1.4272$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{14}O_2$ (130.11)	35.46	35.61	0.52	0.84
Gel.	35.17	35.31	0.50	0.80
EM	- 0.29	- 0.30	- 0.02	- 0.04

Anhydro- δ -aceto-butyalkohol: $d_4^{16.2} = 0.9088$; $d_4^{20} = 0.906$; $n_a = 1.44535$, $n_{He} = 1.44830$, $n_\beta = 1.45503$, $n_\gamma = 1.46091$ bei 16.2°; $n_a^{20} = 1.4436$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O_2$ (98.08)	28.73	28.88	0.53	0.85
Gel.	28.74	28.91	0.54	0.87
EM	+ 0.01	+ 0.03	+ 0.01	+ 0.02

3. Diphenyl-acetaldehyd.

Die Gewinnung des Diphenyl-vinylalkohols, $(C_6H_5)_2C:CH.OH$, ist bekanntlich bis jetzt nicht gelungen; denn an seiner Stelle wurde regelmäßig der Diphenyl-acetaldehyd, $(C_6H_5)_2CH.CHO$, erhalten. Andererseits zeigt dieser Aldehyd in seinen chemischen Eigenschaften manche Ähnlichkeit mit den Oxymethylen-Verbindungen und liefert selbst bei vorsichtigster Oxydation nicht die zugehörige Säure, sondern Benzophenon. Man hat daher die Vermutung ausgesprochen, daß der vermeintliche Diphenyl-acetaldehyd in Wirklichkeit der vergeblich gesuchte Diphenyl-vinylalkohol sei. Zugunsten dieser Auffassung spricht auch die Tatsache, daß nach Drude¹⁹⁾, die Verbindung starke anomale elektrische Absorption zeigt, was im allgemeinen eine charakteristische Eigenschaft hydroxyl-haltiger Substanzen ist. Allerdings war das betreffende Präparat möglicherweise schon verändert, so daß Drude jener Beobachtung keinen entscheidenden Wert beilegt.

Sehr einfach mußte sich die Frage auf spektrochemischem Wege entscheiden lassen, denn der echte Diphenyl-acetaldehyd muß das optische Verhalten eines gewöhnlichen Benzol-Derivates besitzen, während der Diphenyl-vinylalkohol mit der spektrochemisch sehr wirksamen Atomgruppe $C:C.C:OH$ starke Exaltationen aufweisen sollte. Nun liegt bereits eine Beobachtung von Klages²⁰⁾ vor, nach der die Verbindung normales Brechungsvermögen besitzt. Um auch das Zerstreuungsvermögen des Körpers kennen zu lernen, habe ich an einem frisch dargestellten Präparat eine vollständige Beobachtungsreihe ausgeführt und gleichzeitig zum Vergleich die Acetylverbindung des Diphenyl-vinylalkohols, $(C_6H_5)_2C:CH.O.CO.CH_3$, optisch untersucht. Das Acetat wurde durch Kochen des Diphenyl-acetaldehyds mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat gewonnen und stellte ein farbloses Öl dar, das unter 15 mm Druck bei 187--188° siedete. Tiffeneau²¹⁾ beschreibt die Substanz als festen Körper vom Schmp. 59°; da aber die Krystallisation derartiger Ester nicht selten sehr langsam erfolgt oder durch Spuren von Verunreinigungen ganz verhindert wird, wurde das Präparat, das im übrigen einen einheitlichen Eindruck machte, doch für die Untersuchung verwendet.

¹⁹⁾ B. 30, 950 [1897].

²⁰⁾ B. 39, 1755 [1906].

²¹⁾ C. 1910, II 76.

Diphenyl-acetaldehyd: Sdp.₂₁ 191—193°; Klages: Sdp.₉ 166°: $d_4^{21.9} = 1.0986$; $d_4^{20} = 1.100$; Klages: 1.107; $n_{\alpha} = 1.58500$, $n_{He} = 1.59114$, $n_{\beta} = 1.60646$, $n_{\gamma} = 1.62043$ bei 21.9°; $n_{He}^{20} = 1.5920$; Klages: $n_D = 1.5925$.

	M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_{14}H_{12}O''$ [6] (196.10)	59.19	59.66	1.51	2.42
Gef.	59.82	60.38	1.78	2.92
EM	+ 0.63	+ 0.67	+ 0.27	+ 0.50
ES	+ 0.32	+ 0.34	+ 18%	+ 21%

[*Diphenyl-vinyl*]-acetat: $d_4^{19.9} = 1.1018$; $d_4^{20} = 1.102$; $n_{\alpha} = 1.58854$, $n_{He} = 1.59576$, $n_{\beta} = 1.61421$, $n_{\gamma} = 1.63153$ bei 19.9°; $n_{He}^{20} = 1.5957$.

	M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_{16}H_{14}O''$ [7] (238.11)	69.53	70.07	1.75	2.81
Gef.	72.79	73.51	2.55	4.25
EM	+ 3.26	+ 3.44	+ 0.80	+ 1.44
ES	+ 1.37	+ 1.45	+ 46%	+ 51%

Die Untersuchung des Diphenyl-acetaldehyds hat die Klagesche Beobachtung bestätigt. Der Körper besitzt in homogenem Zustand unzweifelhaft die seinem Namen entsprechende Konstitution. Ebenso zeigt das Acetat das erwartete Verhalten; denn seine spezifischen Exaltationen sind etwas geringer als die von Körpern des Schemas $C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot OR$ ($R =$ Alkyl) gemäß der Regel, daß Ersatz von Alkyl durch Acyl die Exaltationen zu erniedrigen pflegt.

Ein ähnliches Problem bildet der bald als Triphenyl-vinylalkohol, bald als Triphenyl-äthanon aufgefaßte Körper, doch wurde auf seine spektrochemische Untersuchung verzichtet, da wegen seines hohen Schnelzpunktes die Indices nicht im homogenen Schmelzfluß bestimmt werden konnten, und Bestimmungen in Lösungen zu unsicher erschienen. Inzwischen haben Ley und Manecke²²⁾ auf absorptiometrischem Wege bewiesen, daß die Substanz ein Keton ist; die absorptiometrische Methode kann also in Fällen, wo die spektrochemische auf Schwierigkeiten stößt, als wertvoller Ersatz dienen.

4. Die Benutzung des Helium-Lichtes für refraktometrische Untersuchungen.

In einer unter dieser Überschrift erscheinenden Mitteilung weist N. Schoorl²³⁾ nach, daß eine früher²⁴⁾ von Hrn. Dr. Löwe gegebene und von mir empfohlene Vorschrift zur Berechnung von n_D aus Messungen im Helium-Licht auf einem Irrtum beruht. Man kann allerdings mit Hilfe der damals aufgestellten Korrektionstabellen n_{He} , d. h. n_{D_0} , berechnen, wenn man an den Werten von n_D , die man in den für die verschiedenen Prismen des Pulfrich-Zeisschen Refraktometers berechneten Tabellen für die abgelesenen Winkelwerte findet, die Werte der Umrechnungstabellen als positive Korrekturen anbringt, ähnlich wie man in bekannter Weise zur Ermittlung von n_{α} , n_{β} und n_{γ} verfährt. Aber man kann nicht umgekehrt durch Subtraktion jener Werte zu den Indices für Natrium-Licht

²²⁾ B. 56, 777 [1923].

²³⁾ Hr. Schoorl hatte die Freundlichkeit, mir bereits brieflich seine Bedenken mitzuteilen und einen Korrekturabzug seiner Arbeit zu senden, wofür ich aufrichtig danke. Die Arbeit ist inzwischen in B. 56, 1047 [1923] abgedruckt.

²⁴⁾ B. 49, 827 [1916].

gelangen, sondern erhält auf diese Weise Zahlen, die von den wahren Werten von n_D mehr oder weniger abweichen. Nach Rechnungen, die mir Hr. Schoorl zur Verfügung stellte, können die Unterschiede mehrere Einheiten der vierten Dezimale betragen.

In allen Fällen, wo man den genauen Brechungsindex n_D zur Charakterisierung einer Substanz oder für andere Zwecke, wie z. B. für die Ermittlung des molekularen Brechungsexponenten, braucht, muß man ihn daher entweder direkt im Natrium-Licht bestimmen oder nach einer der jetzt von Hrn. Schoorl gegebenen Formeln aus den Beobachtungen an verschiedenen Helium-Linien berechnen.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn es sich um die Bestimmung von Molrefraktionen und spez. Exaltationen handelt. Für die Berechnung dieser Größen sind glücklicherweise die bei jenen Umrechnungen begangenen Versehen bedeutungslos, denn in dem Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ heben sich jene, immerhin verhältnismäßig kleinen, Fehler nahezu auf. In vielen Fällen stimmen die mit den wahren und jenen ungenauen Werten von n_D berechneten Molrefraktionen vollkommen überein; in anderen ergeben sich Unterschiede von 0.01—0.02, d. h. Beträge, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen und in keiner Weise ins Gewicht fallen.

Für die Praxis hat man danach, falls man an der Benutzung von Helium-Licht festhalten will — und dies ist aus den früher angeführten Gründen für vollständige spektrochemische Beobachtungsreihen nach wie vor dringend zu empfehlen — die Wahl zwischen zwei Wegen: Entweder mißt man außer der gelben noch mindestens eine weitere Linie des Helium-Spektrums und kann dann nach den Schoorlschen Formeln den genauen Wert von M_D berechnen²⁵⁾, oder man setzt sich über den möglichen kleinen Fehler hinweg, vergleicht ohne weiteres die mit n_{He} berechnete Molrefraktion mit dem theoretischen Wert für M_D und sieht den sich daraus für die spez. Exaltation ergebenden Wert als $E\Sigma_D$ an. Soweit ich sehen kann, wird der mögliche Fehler bei diesem Verfahren selbst in ungünstigsten Fällen 0.02 kaum übersteigen und kann daher bei gewöhnlichen spektrochemischen Untersuchungen vernachlässigt werden. Denn der Einfluß anderer Fehlerquellen, zu denen außer der Beschaffenheit der Präparate vor allem Ungenauigkeiten bei der Dichtebestimmung zählen, ist wesentlich größer; auch ist zu bedenken, daß die $E\Sigma$ -Werte einer Körpergruppe, auf die es in der Regel vor allem ankommt, nicht völlig konstant sind, sondern mehr oder weniger stark um einen Normalwert schwanken. Endlich ist nicht zu vergessen, daß man bei vollständigen Beobachtungsreihen zur Kontrolle noch die Werte von $E\Sigma_e$ hat.

Es wird daher letzten Endes von der Persönlichkeit des Beobachters abhängen, ob er glaubt, durch einen Mehraufwand von Zeit und Arbeit die Möglichkeit jenes kleinen Fehlers trotz dessen Bedeutungslosigkeit ausschalten zu müssen, oder ob er meint, ihn nach Lage der Verhältnisse in Kauf nehmen zu dürfen. Bei allem Streben nach Genauigkeit bin ich der letzteren Ansicht und werde daher in Zukunft in der Regel so verfahren.

Marburg, Chemisches Institut.

²⁵⁾ Auch die Berechnung aus Linien des Wasserstoff-Spektrums ist möglich, hierfür beabsichtigt Hr. Schoorl gleichfalls Formeln mitzuteilen.