

Die Ferronitratlösung war durch Fällen von FeSO_4 mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ hergestellt. Sie trübte sich beim Verdünnen infolge Hydrolyse beträchtlich, wodurch offenbar die Absorptionsfähigkeit beeinflußt wurde.

Die Resultate von Manchot und Zechentmayer, welche die Wirkung des Drucks auf die Stickoxydabsorption betreffen, werden von unseren Beobachtungen in keiner Weise berührt. Bei ihren Versuchen variierte die Konzentration der Lösungen innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen, und war außerdem so gering, daß die Wirksamkeit der Lösungen von der Verdünnung bereits im wesentlichen unabhängig war. Andererseits könnte man vermuten, daß Manchot und Zechentmayer den Wert 22.2 L NO auf 1 Fe, d. h. 1 Mol auf 1 Mol, zum Teil deswegen nicht ganz durch Drucksteigerung erreichten, weil dies erst bei vollständiger Ionisation des Ferrosalzes geschehen kann.

Straßburg, 10. Februar 1907.

124. J. W. Brühl: Die optischen Wirkungen aneinander stoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen. I.

(Eingegangen am 11. Februar 1907.)

Einleitung.

Als ich in den Jahren 1879—1880 meine ersten Untersuchungen über den Einfluß des Sättigungsgrades oder der sogenannten mehrfachen Bindungen der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen veröffentlichte¹⁾, war bereits eine Reihe von Körpern bekannt, welche sich den damals ermittelten Regeln nicht mit hinreichender Annäherung fügten. Es waren dies namentlich gewisse aromatische Verbindungen, und besonders die mehrkeruigen, wie Naphthalin, Phenanthren etc., deren Molrefraktion *größer* ist als der bloßen Sättigungsformel und der Anzahl anwesender äthenoider Bindungen entspricht. Im Jahre 1886 zeigte ich, daß alle derartigen, anscheinend anormalen Substanzen — auch nicht aromatische —, sich durch enorme Dispersion auszeichnen²⁾. Es wurde insbesondere nachgewiesen, daß Styrol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, Phenylacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{CH}$, und sämtliche Derivate des Cinnamans, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ — lauter durch starkes Zerstreuen

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **12**, 2135 [1879], **13**, 1119, 1520 [1880]. Ann. d. Chem. **200**, 139, **203**, 1, 255 [1880].

²⁾ J. W. Brühl Ann. d. Chem. **235**, 1 [1886].

ungsvermögen charakterisierte Stoffe — zu große Molrefraktion ergeben; daß aber durch Hydrierung der ungesättigten Seitenketten die Dispersion sehr stark abnimmt, und damit zugleich auch die Molrefraktion der Produkte normal wird. Einige Jahre später hat Eykman gezeigt, daß die Körper vom Typus des Cinnamans nicht nur durch Reduktion der Seitenkette normale Molrefraktion acquirieren, sondern auch dadurch, daß die äthenoide Bindung aus der Δ -1 in die Δ -2 Stellung rückt¹⁾. Das Allylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$, und seine Abkömmlinge besitzen demgemäß normale Molrefraktion und gleichzeitig auch eine viel geringere Dispersion als die isomeren (anormalen) Cinnamanderivate.

Aus allen diesen Tatsachen war zunächst nur das eine zu entnehmen, daß zwischen der abnorm hohen Molrefraktion gewisser Körper und ihrer großen Dispersion irgend ein Zusammenhang besteht. Da aber noch von keinerlei Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution der Körper und ihrem Vermögen der Farbenzerstreuung etwas bekannt war, so schien die übergroße Dispersion, deren Ursachen noch so gänzlich in Dunkel gehüllt waren, vorläufig als eine Art von Störung, welche die Regeln der Molrefraktion beeinflusste und unkontrollierbar veränderte.

Im Jahre 1891 veröffentlichte ich die erste systematische Untersuchung über die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung der Körper und ihrem Vermögen, das Licht zu zerstreuen²⁾. Ich wies darin nach, daß ein analoger Zusammenhang wie zwischen der Molrefraktion und der chemischen Beschaffenheit auch zwischen dieser und einer von mir nun für die »Moldispersion« aufgestellten Konstante bestehe. In dieser selben Abhandlung konnte ich auch schon den kausalen Konnex zwischen der anscheinend abnorm großen Molrefraktion und -dispersion gewisser Verbindungen und deren chemischer Natur im Prinzip nachweisen.

Ich zeigte, daß in den Fällen, in welchen zwei ungesättigte Gruppen C:C, oder eine C:C und eine C:O Gruppe direkt aneinander stoßen, und also die »konjugierten« Komplexe C:C:C:C oder C:C:C:O bilden, eine spezielle Erhöhung der Molrefraktion und ganz besonders auch der Moldispersion erfolgt. Es wurde festgestellt, daß die übergroßen Molrefraktionen nicht allein in Klassen besonders stark dispergierender Substanzen vorkommen, sondern auch in Klassen verhältnismäßig schwach zerstreuer Körper, wenn, wie z. B. im Acrolein, $CH_2:CH:CH:O$, ungesättigte Atomgruppen mit einander konjugiert sind. Und andererseits erwiesen sich Stoffe von stärkerem

¹⁾ J. F. Eykman, diese Berichte **22**, 2796 [1889], **23**, 855 [1890].

²⁾ J. W. Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. **7**, 140 [1891].

Dispersionsvermögen doch als optisch normal, wenn Konjugationen der erwähnten Art in ihnen fehlten.

In den seither verfloßenen sechzehn Jahren habe ich in einer Reihe von teils in diesen Berichten, teils in der Ztschr. für physikal. Chem. und im Journ. für prakt. Chem. erschienenen Arbeiten sehr zahlreiche Beobachtungen dieser Art mitgeteilt, und die oben erwähnten konstitutiven Beziehungen sind auch mehrfach von anderen Forschern bestätigt worden. Da aber solche Tatsachen immer nur in anderweitige Zwecke verfolgenden Arbeiten gelegentlich angeführt worden sind, und es bisher an einer Zusammenfassung gänzlich gefehlt hat, so sind diese scheinbaren Abnormitäten, obwohl gerade wegen ihres konstitutiven Zusammenhangs von nicht geringer Bedeutung, doch wenig beachtet worden. Man hat sogar in an spektrochemischen Untersuchungen speziell interessierten Kreisen diese vermeintlichen Unregelmäßigkeiten gelegentlich ganz mißverstanden und der spektrochemischen Forschungsmethode zu Ungunsten gedeutet. In jüngster Zeit hat dieser Gegenstand erhöhte Aufmerksamkeit auf sich gezogen¹⁾, und die folgende zusammenfassende Darstellung wird, wie ich hoffe, nicht nur als die erste Übersicht des Gebietes willkommen sein, sondern auch Gelegenheit geben, noch ganz Unbekanntes ans Licht zu ziehen, und wird so auch weiterer Forschung zum Anhalt dienen können.

In der folgenden Tabelle, S. 881—885, habe ich eine Auswahl charakteristischer Beispiele zusammengestellt, an welchen ich versuchen will, die hauptsächlichsten Grundsätze des Einflusses der Konjugation ungesättigter Atomgruppen auf das spektrochemische Verhalten der Körper darzulegen. Dieses Material ist in sieben Abschnitte eingeteilt.

I. Isomere Verbindungen.

Der erste Abschnitt der Tabelle enthält fünf Paare isomerer Körper, an deren optisches Verhalten sich bereits eine Reihe der grundlegenden Prinzipien der hier zu erörternden Erscheinungen anknüpfen lassen. Wir untersuchen dieses Beobachtungsmaterial in zwei gesonderten Kapiteln.

1. Isolierte und konjugierte, ungesättigte Atomgruppen (äthenoide Bindungen) in acyclischen Gebilden.




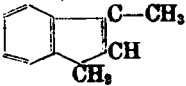




Unter Nr. 1 und 2 enthält die Tabelle zwei isomere, diolefinische Körper: das Isodiallyl und das Diallyl.

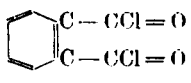
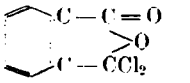
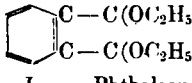
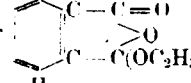
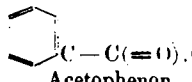
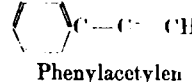
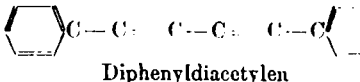
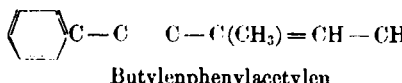
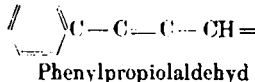
¹⁾ Vergl. K. Auwers, diese Berichte **39**, 3748 [1906], ferner F. W. Kay und W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **89**, 839 [1906].

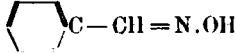
Nr.		M_z	M_β	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
1	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ Isodiallyl, Sdp. 83°	29.87	30.79	0.92	1.46 (interpollert)
2	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ Diallyl, Sdp. 61° Ber. für C_6H_{10}	28.77 28.89	29.40 —	0.63 —	1.00 1.05
3	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$ Tropiliden	31.57	32.57	1.00	1.62 (interpollert)
4	$\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array} \text{C} - \text{CH}_3$ Toluol Ber. für C_7H_8	30.79 30.89	31.63 —	0.84 —	1.36 1.25

Nr.		M_z	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
5	$\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{C} \quad \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$ Anethol	47.70	50.65	2.95
6	$\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{C} \quad \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$ Methylhavicol Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	45.95 45.89	47.99 —	2.04 1.75
7	$\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{HC} \quad \text{C} - \text{C} \quad \text{N} \\ \qquad \qquad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$ o-Tolunitril	36.06	37.79	1.73
8	$\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{HC} \quad \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \quad \text{N} \\ \qquad \qquad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$ Benzyleyanid Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	34.94 35.32	36.38 —	1.44 1.34

Nr.		M_x	M_y	$M_y - M_x$
9	$\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">o-Toluidin</p>	34.98	36.87	1.89
10	$\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Benzylamin</p> <p style="text-align: center;">Ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}^{0.25}$</p>	34.12	35.60	1.48
		34.30	—	1.36
Nr.		M_x	$M_y - M_x$	
11	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{O}$ <p style="text-align: center;">Acrolein</p> <p style="text-align: center;">Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}^{0.1}$</p>	16.01	0.73	
		15.67	0.58	
12	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">Crotonsaures Äthyl</p> <p style="text-align: center;">Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^{0.1}$</p>	31.49	1.11	
		31.05	0.93	
13	$\begin{array}{c} \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \quad \quad \quad \text{CH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Aconitsaures Äthyl</p> <p style="text-align: center;">Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3^{0.3}$</p>	62.97	2.07	
		62.02	1.64	
14	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">Mesityloxyd</p> <p style="text-align: center;">Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^{0.1}$</p>	30.13	1.27	
		29.39	0.91	
15	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;">Phoron</p> <p style="text-align: center;">Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}^{0.2}$</p>	45.39	—	
		42.73	—	
16	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Styrol</p> <p style="text-align: center;">Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8^{0.4}$</p>	35.98	2.10	
		34.98	1.52	

Nr.		M_s	$M_T - M_s$
17	 $C \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot OH$ Zimtalkohol Ber. für $C_9H_{10}O^{14}$	42.42	2.45
		41.16	1.65
18	 $C \cdot CH = CH \cdot CH = O$ Zimtaldehyd Ber. für $C_9H_8O^{14}$	48.51	4.17
		39.78	1.65
19	 $C \cdot CH = CH \cdot C(=O) \cdot OC_2H_5$ Zimtsaures Äthyl Ber. für $C_{11}H_{18}O^2^{14}$	53.62	3.82
		50.58	1.88
20	 $C - CH_3$ CH CH_3 γ -Methylinden Ber. für $C_{10}H_{10}^{14}$	42.98	2.25
		42.02	1.67
21	 $C - CH = CH - CH$ $ $ $CH - C(=O) \cdot OH$ Cinnamylidenessigsäure (gelöst in Aceton) Ber. für $C_{11}H_{10}O^2^{15}$	60.42	9.70
		50.06	2.04
22	 $C - CH = O$ Benzaldehyd Ber. für $C_7H_6O^{14}$	31.77	1.85
		31.01	1.27
23	 $C - CCl = O$ Benzoylchlorid Ber. für $C_7H_5ClO^{14}$	36.79	2.01
		35.92	1.41
24	 $C - CH = O$ Salicylaldehyd Ber. für $C_7H_6O^2^{15}$	34.03	2.68
		32.52	1.20

Nr.		M_a	$M_f - M_a$
25	 I. Phthalylchlorid Ber. für $C_8H_4Cl_2O_2 _3$	46.81	2.39
	oder  II. (Formel I)		
26	 I. Phthalsaures Äthyl Ber. für $C_{12}H_{14}O_4 _3$	58.20	2.37
	oder  II. (Formel I)		
27	 Acetophenon Ber. für $C_8H_8O _2$	36.00	1.77
		35.58	1.38
28	 Phenylacetylen Ber. für $C_8H_6 _3$	34.47	2.70
		33.32	1.44
29	 Diphenyldiacetylen Ber. für $C_{16}H_{10} _6$	74.86	—
		64.43	—
30	 Butylenphenylacetylen Ber. für $C_{12}H_{12} _4$	55.56	3.28
		51.23	2.04
31	 Phenylpropionaldehyd Ber. für $C_9H_8O _3$	41.50	2.86
		38.01	1.56
32	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 - C \equiv C - C \equiv N$ Amylpropionitril Ber. für $C_8H_{11}N _1$	38.40	1.24
		36.50	1.01
33	$(CH_3)_2C = CH - C = N \cdot OH$ Mesityloxim Ber. für $C_8H_{11}O \cdot N _1$	34.49	1.52
		33.59	1.13

Nr.		M_a	$M_\gamma - M_a$
34		36.00	2.16
	α -Benzaldoxim Ber. für $C_7H_7O'N^c$ [3]	35.21	1.48
35	$N=C-C=N$ Cyangas	12.26	0.33
	Ber. für $C_2N_2^c$	11.08	0.25

Literatur.

Nr. 1, 3; 5, 6: J. F. Eykman, diese Berichte 25, 3069 [1892]: 23, 855 [1890].

Nr. 2, 4, 11, 22, 24: J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 200, 139 [1880]: Ztschr. für phys. Chem. 7, 140 [1891].

Nr. 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 23, 25, 28: Brühl, Ann. d. Chem. 235, 1 [1886]; Ztschr. für phys. Chem. 7, 140 [1891].

Nr. 7, 8, 9, 10, 33, 34, 35: Brühl, Ztschr. für physik. Chem. 16, 193, 497, 512 [1895].

Nr. 20: Brühl, diese Berichte 25, 173 [1892].

Nr. 21: Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. 21, 385 [1896].

Nr. 26: Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 241 [1894].

Nr. 27: Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 158 [1894].

Nr. 28, 29, 30, 31, 32: C. Moureu, Ann. Chim. Phys. [8] 7, 1 [1906].

Wir finden nun, daß sowohl die Molrefraktionen, M_a und M_β , als auch die Moldispersionen, $M_\beta - M_a$ und $M_\gamma - M_a$ ¹⁾, und zwar diese prozentual in noch viel stärkerem Maße, bei dem Isodiallyl größer sind als bei dem Diallyl. Es zeigt sich ferner, daß die aus der Satisfactionsformel C_6H_{10} [2] berechneten Werte mit den für Diallyl beobachteten sehr gut übereinstimmen, während also das Isodiallyl beträchtliche optische Überschüsse aufweist, welche ich hinfort als »Exaltationen» bezeichne.

Die beiden Isomeren unterscheiden sich von einander nur durch die gegenseitige Stellung der in ihnen enthaltenen äthenoiden Gruppen. In dem Diallyl, $CH_2:CH.CH_2.CH:CH_2$, befinden sich die zwei äthenoiden Gruppen durch gesättigte Komplexe ($-CH_2-$) getrennt, sie stehen gleichsam isoliert. Ich bezeichne nun alle solche äthenoiden und auch anderweitige ungesättigte Gruppen, welche mit keinem

¹⁾ $M = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{P}{d}$. — α, β, γ sind die Hauptlinien des Wasserstoff-spectrums.

zweiten ungesättigten Komplex direkt verkettet sind, mit einem gemeinsamen Terminus und nenne sie »isoliert«, denn sie haben gemeinsame Eigenschaften, welches auch sonst ihre Art und ihre Situation in den Molekeln sein mag. Jeder solchen isolierten, äthenoiden Bindung, wie viele deren und in welchem Zusammenhang immer in einer Verbindung enthalten sein mögen, kommen sehr annähernd die nämlichen optischen Äquivalente zu wie der Äthenoidbindung des Äthylens selbst, welche ja ebenfalls »isoliert« ist¹⁾. Daher ist die Molrefraktion und -dispersion des Diallyls und überhaupt aller derjenigen äthenoiden Körper, welche nur »isolierte« Äthenoidgruppen enthalten, normal, d. h. den aus der Surationsformel ($C_n H_m \cdot x$ etc.) berechneten Werten entsprechend.

Im Gegensatz zu diesen isolierten Äthenoidgruppen sind die im Isodiallyl, $CH_3 \cdot CH : CH : CH : CH_3$, enthaltenen nicht isoliert, sondern mit einander direkt verbunden — »konjugiert«. Diese auch in chemischer Beziehung vielfach ausgezeichnete Art der Verkettung ist zweifellos die Ursache der anscheinend abnormen Erhöhung der Molrefraktion und besonders der Moldispersion des Isodiallyls. Denn alle Derivate des 1,3-Butadiens, $CH_2 : CH : CH : CH_2$, des Prototyps der konjugierten Verkettung, ergeben optische Exaltationen. Dies findet auch bei cyclischen Gebilden statt, bei denen sich nicht besondere Einflüsse (welche im nächsten Kapitel besprochen werden) geltend machen.

Den konjugierten äthenoiden Bindungen oder den in konjugierten Äthenoidgruppen enthaltenen ungesättigten Kohlenstoffatomen kommen demnach besondere und zwar höhere, optische Funktionen zu als den isolierten Äthenoidgruppen resp. ihren Kohlenstoffatomen. Es liegt diesen Erscheinungen eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit zu Grunde. Denn auch anderweitige ungesättigte Komplexe, z. B. das Carbonyl $C : O$, oder die ebenfalls als ungesättigt fungierende Aminogruppe H_2N resp. deren Stickstoffatom, zeigen konstante optische Werte, wenn diese Gruppen mit keinerlei ungesättigten Komplexen direkt verkettet, wenn sie »isoliert« sind. Ist aber die $C : O$ - oder die H_2N -Gruppe mit einem äthenoiden Komplex konjugiert, so führt dies zu optischen Exaltationen, die noch näher zu erörtern sein werden.

¹⁾ Die beobachtete Molrefraktion des Äthylens ist normal, d. h. der Surationsformel $C_2 H_4 \cdot \frac{1}{2}$ entsprechend, und zwar sowohl im gasförmigen Zustande (J. W. Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. 1, 335 [1887]; 7, 19 [1891]), als auch im verflüssigten (Liveing und Dewar, Phil. Mag. 1892, 209). Auch das Acetylen gas verhält sich ganz normal, der Formel $C_2 H_2 \cdot \frac{1}{2}$ gemäß, Ztschr. für physikal. Chem. 1, 350; 7, 22.

2. Optisch normale und anscheinend anormale cyclische Verbindungen (neutrale und aktuelle Konjugation).

Die unter Nr. 3 und 4 in der Tabelle angeführten isomeren Körper: Tropiliden und Toluol, beanspruchen ein ganz besonderes Interesse. An diesen typischen Isomeriefall knüpfen sich, in noch ausgedehnterem Umfang wie an das Schulbeispiel Isodiallyl-Diallyl, eine Reihe fundamental wichtiger Tatsachen und Folgerungen. Tropiliden und Toluol enthalten beide je drei äthenoide Bindungen, welche alle drei in beiden Körpern konjugiert sind. Ungeachtet dieser Analogie ist das optische Verhalten beider Isomeren ein völlig verschiedenes. Die Konstanten des Tropilidens sind durchgehends größer, sowohl hinsichtlich der Molrefraktionen, als auch, und zwar prozentual wieder (wie bei Isodiallyl-Diallyl), in noch viel höherem Grade hinsichtlich der Moldispersionen. Die beobachteten Werte für das Tropiliden zeigen, der Konjugationsregel entsprechend, bedeutende Exaltationen gegenüber den für die Saturationsformel C_7H_8 | $\bar{3}$ berechneten Werten. Das Toluol dagegen ergibt in bezug auf Refraktion gar keine und in bezug auf Dispersion nur eine nicht erhebliche Erhöhung. Beide Körper sind typisch für eine Menge analoger Isomeriefälle.

Wie das Toluol verhält sich auch das Benzol und alle seine Homologen, ferner sämtliche Derivate dieser Kohlenwasserstoffe, welche durch Substitution von Wasserstoff gegen einwertige Atome entstehen, wie z. B. Chlorbenzol, Benzylchlorid, Dibromtoluole etc. Alle diese aromatischen Verbindungen zeigen Molrefraktionen, welche nur wenig von den für ihre Saturationsformeln berechneten Werten abweichen, teils etwas kleiner, teils etwas größer sind, und die beobachteten Moldispersionen weisen, obwohl meistens merklich größer als die berechneten, doch immerhin auch keine sehr erheblichen Unterschiede auf¹⁾.

¹⁾ Eine Reihe derartiger Beispiele, welche sich noch sehr ausdehnen ließe, findet man zusammengestellt in meiner über Dispersion handelnden Arbeit, Ztschr. für physikal. Chem. 7, 181 [1891]. Da das Dispersionsäquivalent der Äthenoidbindung (0.23), wie a. a. O. nachgewiesen wurde, nur einen ziemlich rohen Durchschnittswert darstellt und viel weniger konstant, d. h. viel konstitutiver ist als das Refraktionsäquivalent der Äthenoidbindung, so ist auch nicht zu erwarten, daß die beobachtete und die mittels dieses Durchschnittswertes 0.23 berechnete Moldispersion bei den mehrere äthenoide Bindungen enthaltenden Körpern sehr nahe übereinstimmt. Die drei Äthenoidbindungen im Benzol, seinen Homologen und Halogenderivaten zeigen dementsprechend nicht genau den dreifachen Dispersionswert einer Äthenoidbindung, also nicht genau $3 \times 0.23 = 0.69$, sondern ungefähr die drei- bis vierfachen Beträge: wa. 0.7—0.9.

Woher kommt es nun, daß das Tropiliden mit seinen drei konjugierten Äthenoidbindungen bedeutende optische Exaltationen zeigt, dagegen das isomere Toluol mit seinen ebenfalls konjugierten drei Äthenoidbindungen — und wie dieses auch das Benzol und alle Homologen, sowie deren Halogenderivate — sich optisch annähernd normal verhalten?

Der Benzolkern enthält sechs absolut gleichartige Kohlenstoffatome oder mit Zugrundelegung der Kekulé'schen Oszillationsformel drei völlig symmetrisch angeordnete und identische äthenoide Gruppen. Diesem vollendeten Ebenmaß wird allgemein die Eigenart des Benzolsystems zugeschrieben, welches, obwohl rein strukturschematisch ein ungesättigtes (äthenoides) Gebilde, doch tatsächlich zufolge seiner chemischen Eigenschaften viel gesättigter ist als anderweitige, äthenoide Komplexe enthaltende Körper. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols gleichen also notorisch ihre Affinitäten in singulär hohem Grade aus: sie balancieren oder neutralisieren sich gegenseitig. Es ist ebenfalls ein evidentes Faktum, daß diese Sachlage sich nicht wesentlich ändert, wenn die Wasserstoffatome des Benzols durch einwertige Atome oder paraffine Radikale ersetzt werden. Denn diese Derivate zeigen ungefähr die nämliche geringe Additionsfähigkeit und Oxydierbarkeit. Die in allen hier genannten aromatischen Körpern vorkommenden äthenoiden Bindungen, welche sich von den gewöhnlich konjugierten wesentlich unterscheiden, nenne ich »neutral konjugierte«. Sie sind optisch dadurch gekennzeichnet, daß sie sich den »isolierten« Äthenoidbindungen (im Äthylen, Diallyl etc.) an die Seite stellen, indem sie annähernd normale Refraktions- und auch nur wenig größere Dispersionsäquivalente besitzen. Die in gewöhnlicher Weise konjugierten, z. B. im Isodiallyl vorkommenden Äthenoidbindungen, optisch charakterisiert durch ihr Vermögen der Exaltation, bezeichne ich dagegen als »aktuell konjugierte«.

Sobald nun die Gleichartigkeit der sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns aufgehoben wird, sind dieselben nicht mehr im Stande, sich zu balancieren, und damit werden die potentiellen Kräfte frei: Die neutrale Konjugation wird zur aktuellen. Diese Störung des Gleichgewichts und Auslösung der latenten Eigenschaften kann in verschiedener Weise zu Stande kommen.

Sie kann erfolgen, erstens, indem irgend ein anderweitiges Atom oder Radikal zwischen die sechs gleichartigen Kohlenstoffatome des Benzolrings eingeschoben wird; so z. B. wenn Toluol in Tropiliden umgewandelt würde, indem die Methylgruppe des ersteren sich unter Versetzung eines Wasserstoffatoms in den Benzolkern eindringt:



Der Tropilidenring besteht nicht mehr wie der Toluolkern aus gleichartigen Kohlenstoffatomen, welche sich das Gleichgewicht zu halten — sich zu neutralisieren — vermöchten: die neutral konjugierten Äthenoidbindungen des Toluols haben sich also infolge der Atomverschiebung in aktuell konjugierte verwandelt; das Tropiliden zeigt nun die Eigenschaft der optischen Exaltation.

Ein zweites Mittel, die Gleichheit der Kohlenstoffatome des Benzolkerns aufzuheben, besteht darin, daß ein oder mehrere derselben mit ungesättigten Gruppen, wie $C=C$, $C=O$, $C\equiv N$, NH_2 , NO_2 etc. unmittelbar verbunden wird. Auf solche, und zwar nur auf ungesättigte Gruppen, übt augenscheinlich der Benzolkern eine spezifische Anziehung aus, wodurch diejenigen Kohlenstoffatome des Kernes, mit denen diese ungesättigten Gruppen vereinigt sind, singulär beeinflusst werden, so daß das Gleichgewicht innerhalb des Ringes gestört wird.

Es ist leicht zu zeigen, daß solche speziellen Anziehungen wirklich stattfinden. Ich brauche nur an bekannte Umlagerungen zu erinnern, wie an die der Phenylnitrosamine, $C_6H_5.NR(NO)$, in *p*-Nitrosaniline, $(ON)C_6H_4.NH.R$, der Phenylnitramine, $C_6H_5.NH(NO_2)$, in *p*-Nitraniline, $(O_2N)C_6H_4.NH_2$, der β -Phenylhydroxylamine, $C_6H_5.NH(OH)$, in *p*-Aminophenole, $(HO)C_6H_4.NH_2$, der Phenylhydrazine, $C_6H_5.NH(NH_2)$, in *p*-Phenylendiamine, $(H_2N)C_6H_4.NH_2$, usw. Vor allem ist hier aber wichtig die merkwürdige Umwandlung, welche alle Derivate des Allylbenzols beim Erwärmen oder durch Katalyse erfahren, wobei die äthenoide Bindung der Seitenkette von der Δ_2 - in die Δ_1 -Stellung wandert:

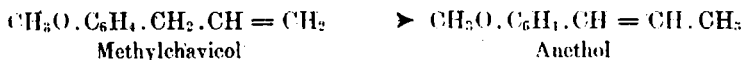


Alle diejenigen Körper, in welchen die ungesättigten Gruppen NO , NO_2 , NH_2 , OH , $C=C$ etc. mit dem Phenylrest nur indirekt vereinigt sind, sind labil, ihre Umwandlungsprodukte, in denen die ungesättigten Gruppen mit dem Phenylrest unmittelbar verbunden sind, sind stabil, und können nicht in die erstgenannten Isomeren zurückverwandelt werden. — Für die infolge der obigen Umlagerungen stattfindende Stabilisierung ist auch das thermische Verhalten sehr charakteristisch. Der Wärmeinhalt (Verbrennungswärme) des sich umlagernden Isomeren ist stets erheblich größer als der Wärmeinhalt des umgelagerten Isomeren, wie insbesondere für die Derivate des Allylbenzols und Propenylbenzols durch Stohmanns klassische Arbeiten ¹⁾ nachgewiesen wurde.

¹⁾ F. Stohmann, Journ. für prakt. Chem. [2] 46, 530 [1892].

Infolge dieser Umlagerungen und der hierdurch aufgehobenen Gleichheit der sechs Kohlenstoffatome innerhalb des Benzolrings, geht also das Gebilde, welches vorher einen »neutral konjugierten« Benzolkern enthielt, und außerdem eine »isolierte« ungesättigte Gruppe ($C=C$, NH_2 etc.) in der Seitenkette, in ein System mit »aktuell konjugiertem« Benzolkern über, mit dem nun zugleich auch die ungesättigte Gruppe der Seitenkette in aktuelle Konjugation getreten ist. Diese Umwandlung wird durch die optische Exaltation des Umlagerungsproduktes gekennzeichnet.

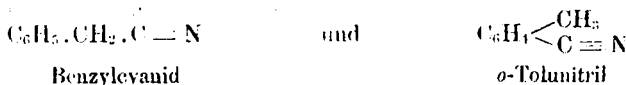
Als Beispiel unter sehr vielen derartigen Fällen sind in unserer Tabelle unter Nr. 5 und 6 zunächst Beobachtungen Eykmans an Anethol und Methylchavicol aufgenommen. Bei der Umwandlung



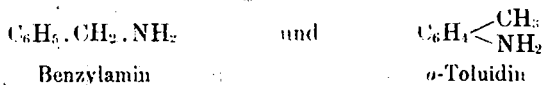
nimmt sowohl die Molrefraktion als auch, besonders auffallend, die Moldispersion stark zu. Während die für die Surationsformel $C_{10}H_{12}O$ berechnete Molrefraktion M_a mit der bei Methylchavicol beobachteten sehr genau, und die Moldispersion $M_T - M_a$ auch noch näherungsweise übereinstimmt, ergeben sich beim Anethol für beide Konstanten bedeutende Exaltationen.

Diesen oben besprochenen Isomeriefällen der Reihe Allylbenzol

Propenylbenzol schließen sich als weitere analoge und typische Beispiele die in unserer Tabelle unter Nr. 8 und 7 verzeichneten Isomeren






und die unter Nr. 10 und 9 angeführten



an.


Obwohl eine Umwandlung bei diesen Isomeren nicht beobachtet worden ist, sind sie doch der Reihe Allylbenzol — Propenylbenzol an die Seite zu stellen. Denn auch in den hier vorliegenden Fällen ist der ungesättigte Komplex, $C \equiv N$ resp. NH_2 , das eine Mal nicht unmittelbar mit dem Benzolkern verkettet, das andere Mal dagegen mit demselben direkt vereinigt. Diese konstitutive Analogie drückt sich denn auch in dem analogen, optischen Verhalten aus: Tolunitril und Toluidin zeigen viel höhere Konstanten als die Isomeren Benzylcyanid und Benzylamin. Bei den letzteren, »neutral konjugierten« Gebilden, stimmen die beobachteten Molrefraktionen sehr nahe und die Moldispersion auch genügend überein mit den aus den Surationsformeln

berechneten Werten; beim Tolunitril und Toluidin, den „aktuell konjugierten“ Isomeren, ergeben sich dagegen wieder die gewohnten optischen Exaltationen¹⁾.

Es gibt nun noch ein drittes Mittel, die Gleichartigkeit der sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns aufzuheben, indem man nämlich entweder eine seiner drei neutral konjugierten, äthenoiden Bindungen außerhalb des Ringes verlegt, oder indem man sie vollständig beseitigt. Auf dem ersteren Wege würde z. B. das neutral konjugierte und optisch normale Toluol umgewandelt werden können in das „exocyclische“²⁾ Gebilde  = CH₂ (I), welches aktuelle Konjugation aufweist und daher optisch exaltierend sein muß; auf dem anderen Wege würde z. B. das Benzol selbst übergehen in die beiden Isomeren  (II) und  (III), die Grundtypen vieler Terpene und ihrer Derivate, von denen die nach dem Typus II gebauten optisch normal, die nach dem Typus III konstituierten exaltierend sein müssen. Von den Dihydrobenzolen ist bisher nur eins bekannt, von Baeyer entleckt und von mir optisch untersucht worden³⁾. Es verhält sich optisch durchaus normal, und demnach kann ihm nur die Struktur II zukommen. Exocyclische Verbindungen der Form I, isomer mit Benzolverbindungen, hat Auwers vor kurzem optisch gemessen⁴⁾ und gezeigt, daß dieselben — wie zu erwarten war — durchgehends höhere Refraktions- und Dispersionswerte besitzen als die entsprechenden Benzolkörper; und er hat zugleich auf die (übrigens nicht unbekannt) Tatsache hingewiesen, daß auch die nach dem


¹⁾ Für die aus den Sättigungsformeln berechneten optischen Werte sind die Konstanten des Stickstoffs verwendet worden, welche ich früher aus aliphatischen Cyaniden und Aminen abgeleitet habe (Ztschr. für physikal. Chem. **16**, 497, 512 [1895]).

Derartiger Beispiele, daß durch direkte Verkettung (Konjugation) ungesättigter, stickstoffhaltiger Gruppen mit dem Phenylkern, und auch mit anderweitigen, äthenoiden und sonstigen ungesättigten Komplexen, stets optische Exaltationen hervorgehen, enthalten meine Untersuchungen über die Spektrochemie des Stickstoffs eine große Menge. Einige Fälle dieser Art werden hier weiter unten noch besprochen werden.

²⁾ Ich möchte diese Bezeichnung anstatt des weniger passenden „semi-cyclisch“ vorschlagen. Der Körper  = CH₂ wäre also ein „Exomethen-cyclohexadien“.

³⁾ J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] **49**, 248 ff [1894].

⁴⁾ K. Auwers, diese Berichte **39**, 3748 [1906].

Typus III gebauten Terpene, und ferner die nach dem IV. Typus  — C = C konstituierten exocyclischen Terpene allgemein optisch exaltierend sind. Kay und Perkin jun.¹⁾ haben ebenfalls Verbindungen des Typus IV dargestellt, und die Messungen der Molrefraktion, Moldispersion und auch der magnetischen Molrotation seitens Perkin sen. haben wieder, wie voraus zu sehen war, gezeigt, daß diese Gebilde Exaltationen aufweisen. Daß auch Oxyterpene (Campherarten), in welchen die Gruppen C = C und C = O zu dem Komplex C = C — C = O konjugiert sind, sich spektrochemisch anscheinend abnorm verhalten, d. h. stets Exaltationen zeigen, ist ebenfalls schon lange bekannt, von mir oft erörtert und auch von anderen Forschern bemerkt worden. Es ist denn auch schon wiederholt darauf hingewiesen worden, daß die optischen Wirkungen der Konjugation gerade in der Klasse der Terpene und Campher zur Feststellung auch feinerer Konstitutionsunterschiede benutzt werden können, indem sie eben ein Kriterium dafür darbieten, ob in einem Terpen oder Campher konjugierte oder nicht konjugierte (isolierte), ungesättigte Gruppen vorkommen.

II. Konjugation von Ätheroiden mit Carbonylgruppen und anderen ungesättigten Komplexen in acyclischen Gebilden.

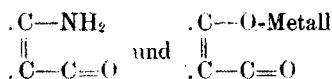
Wir haben im I. Abschnitt — an der Hand isomerer Verbindungen — die Grundsätze betreffs der Wirkungen der Konjugation ungesättigter Gruppen auf das spektrochemische Verhalten der Körper entwickelt. Es sollen nun noch hier und in den folgenden Abschnitten diese Einflüsse in den verschiedenen Klassen und für die mannigfaltigen, ungesättigten Gruppen, soweit es der hier zu Gebote stehende Raum gestattet, dargelegt werden, wobei sich noch eine Reihe allgemeiner Resultate ergeben wird.

In der zweiten Abteilung der Tabelle sind unter Nr. 11—15 Beobachtungen an acyclischen Körpern zusammengestellt, in welchen äthenoide und Carbonylgruppen zu dem Komplex C = C.C = O konjugiert sind. In allen Fällen sind die beobachteten Molrefraktionen und namentlich auch Moldispersionen größer, als die aus der jeweiligen Saturationsformel berechneten Werte. Der Betrag der Exaltation ist jedoch in den einzelnen Fällen keineswegs gleich; wie denn auch schon bei den 10 ersten isomeren Körpern deutlich zu ersehen ist, daß der numerische Betrag der Exaltationen durchaus von der Art und Zahl der konjugierten Komplexe abhängig ist. Ganz dem-

¹⁾ F. W. Kay und W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **89**, 839 [1906].

entsprechend finden wir denn auch die Größenordnung der Exaltationen bei dem Acrolein, Nr. 11, und crotonsäuren Äthyl, Nr. 12, einerseits und dem aconitsäuren Äthyl, Nr. 13, andererseits sehr verschieden. Und dies rührt zweifellos daher, daß in den beiden erstgenannten Körpern nur je eine C:C- mit je einer C:O-Gruppe konjugiert ist, während im aconitsäuren Äthyl, dessen Exaltationen weit beträchtlicher sind, zwei C:O-Gruppen mit einer äthenoiden konjugiert sind. Aus demselben Grunde ist offenbar auch die Exaltation bei dem Phoron, Nr. 15, viel größer, als bei dem Mesityloxyd, Nr. 14, da Phoron zwei C:C-Gruppen, Mesityloxyd aber nur eine solche mit einer C:O-Gruppe konjugiert enthält.

Es ist hier nicht möglich, auf weitere Einzelheiten einzugehen, nur das sei noch bemerkt: Wenn mehrere ungesättigte Gruppen mit einander konjugiert sind, so wächst hierdurch im allgemeinen, wie in den oben angeführten Fällen, die optische Exaltation, und dies unter Umständen in besonders starkem Maße, wenn alle diese ungesättigten Gruppen untereinander verschiedenartig sind. Die Regel gilt sowohl in den acyclischen, als auch in den aromatischen und in allen anderen Reihen. So z. B. sind die aus drei ungesättigten Gruppen zusammengesetzten Komplexe



im Aminocrotonsäureester, in den Anthranilsäurederivaten und in den Salzen der Acetessigester, Camphocarbonsäureester usw. von ganz auffallendem Exaltationsvermögen¹⁾.

III. Konjugation des Benzolkerns mit äthenoiden Gruppen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist die Tatsache, daß Phenyläthylen und sämtliche Derivate des Cinnamans (Phenylpropenyls) anscheinend abnorm hohes Refraktions- und Dispersionsvermögen besitzen, bereits 1886 von mir nachgewiesen worden. Unter Nr. 16—21 unserer Tabelle ist eine Auswahl meiner damaligen und späteren Beobachtungen an Phenyläthylen (Styrol) und einer Anzahl charakteristischer Derivate zusammengestellt, welche Daten wieder die Unterlage zu einigen allgemeineren Folgerungen darbieten.

¹⁾ J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 174 [1894]; Ztschr. für physikal. Chem. **16**, 501 [1895]; diese Berichte **36**, 3637 [1903]; J. W. Brühl und H. Schröder, Ztschr. für physikal. Chem. **50**, 1 [1904], **51**, 1 [1905]. Die vermeintlich abnorm große Molrefraktion der Anthranilsäurederivate wurde von O. Schmidt (Diese Berichte **36**, 2463 ff. [1903]) beobachtet.

Überblickt man die Unterschiede, welche sich zwischen den beobachteten und den berechneten Molrefraktionen resp. -Dispersionen in den einzelnen Fällen ergeben, so zeigen sich totale und geradezu enorme Verschiedenheiten. Dennoch liegt hier keineswegs Regellosigkeit vor. Im Gegenteil lehrt eingehendere Kritik, daß gerade diese Beobachtungen den quantitativen Zusammenhang zwischen den vorkommenden optischen Exaltationen und der Zahl und Art anwesender konjugierter, ungesättigter Gruppen in frappanter Weise bestätigen.

Styrol und Zimtalkohol (Nr. 16 und 17) weisen annähernd gleiche Exaltationen auf, und dies ist ohne weiteres erklärlich, da die Struktur dieser Körper die gleiche ist und beide nur eine äthenoide Gruppe mit dem Benzolkern konjugiert enthalten. Höchst interessant ist es, daß sich das γ -Methylinden (Nr. 20) diesen beiden Verbindungen ganz analog verhält, was noch weiter unten zu diskutieren sein wird.

Außerordentlich viel größere Exaltationen ergeben Zimtaldehyd (Nr. 18) und Zimtsäureester (Nr. 19). Dies rührt nun, wie auf der Hand liegt, daher, daß diese beiden Substanzen noch eine weitere Konjugation in der Seitenkette, zwischen der äthenoiden und der Carbonylgruppe aufweisen. Auch der Umstand, daß die Exaltationen bei dem Zimtaldehyd merklich größer sind, als bei dem zugehörigen Ester, ist keineswegs ein zufälliger, beruht vielmehr ebenfalls auf einer bestimmten Regel, von welcher noch im nächsten Abschnitt die Rede sein wird.

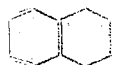
Geradezu kolossal sind die Exaltationen, welche sich bei der Cinnamylidenessigsäure (Nr. 21) zeigen. Ein Blick auf die Strukturformel macht dies sofort begreiflich. Denn hier sind nicht nur alle in den oben erwähnten Körpern vorkommenden Konjugationen wieder zu finden, sondern es sind außerdem noch zwei äthenoide Gruppen der Seitenkette untereinander konjugiert. Andere, von mir untersuchte Verbindungen des Typus der Cinnamylidenessigsäure verhalten sich ebenso wie diese¹⁾; und es ist nun ohne weiteres verständlich, daß solche Körper infolge der in ihnen vorkommenden größeren Anzahl von konjugierten, ungesättigten Gruppen noch bedeutend höhere optische Exaltationen als sogar der Zimtaldehyd aufweisen, dessen außerordentlich starkes Refraktions- und Dispersionsvermögen von jeher aufgefallen, aber früher nicht zu erklären war. Wir werden weiter unten noch ähnliche Fälle bei anderen Klassen von Körpern kennen lernen.

Eine besondere Betrachtung gebührt dem γ -Methylinden (Nr. 20). Wie schon oben erwähnt, schließt sich dieser Körper hinsichtlich des

¹⁾ J. W. Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. **21**, 409 ff. [1896].

Hetragen seiner optischen Exaltationen dem Styrol und dem Zimt-alkohol sehr nahe an, obwohl er doch einen sehr abweichenden Molekularaufbau zeigt. Im Methylinen sind zwei Kohlenstoffatome des Benzolrings durch Substitution in Anspruch genommen und durch den gebildeten Fünfring anscheinend festgehalten. Die optischen Eigenschaften, die Exaltationen, lehren aber, daß hier in Wirklichkeit nur ein Kohlenstoffatom des Benzolkerns speziell beeinflußt — »festgelegt« — ist, gerade so wie im Styrol und Zimtalkohol, welche nur eine Seitenkette enthalten. Und dies rührt eben daher, daß auch im Methylinen, wie in den beiden andern Körpern, nur eins der benzo-lischen Kohlenstoffatome mit einer äthenoiden Gruppe (des Fünfrings) konjugiert — stabilisiert — ist, während das andere durch einen gesättigten Komplex, CH_2 , in Anspruch genommen wird. Derselbe verhält sich aber optisch gerade so normal, nicht exaltierend, wie die Alkyle im Toluol und seinen Homologen. Diese strukturchemische Analogie zwischen Styrol, Zimtalkohol und γ -Methylinen ist also die Ursache ihrer nahezu gleich großen Exaltationen.

Eine schöne Bestätigung finden diese Erscheinungen in dem Verhalten der bicyclischen Gebilde, in welchen, wie im Tetrahydronaphthalin,



, eins der beiden Ringsysteme völlig hydriert ist. Obwohl

hier ebenfalls zwei benachbarte Kohlenstoffatome des Benzolkerns zu wiederholter Ringschließung in Anspruch genommen werden, erfolgt doch gar keine »Festlegung«, nämlich keine Exaltation, wenigstens nicht hinsichtlich des Brechungsvermögens, weil eben beide Substituenten aliphatischer, gesättigter Natur sind. Solche Hydrierungsprodukte sind in bezug auf Molrefraktion ganz und auch in bezug auf Moldispersion annähernd normal, der Benzolring ist also zu einem neutral konjugierten geworden. So verhalten sich z. B. auch das alicyclische Tetrahydro- β -naphthylamin,

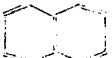
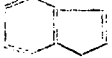


Tetrahydroisochinolin,



Dagegen zeigen alle nicht hydrierten, polycyclischen Gebilde, wie Naphthalin, Phenanthren, Chinolin und Isochinolin usw., wie schon längst bekannt und zum Teil sogar bereits von Gladstone beobachtet worden war, sehr bedeutende optische Exaltationen. Es kann jetzt keinem Zweifel mehr unterliegen, daß der Grund dieser Exaltationen bei allen solchen Kondensationsprodukten auf den nämlichen Umständen beruht, wie bei den Styrolen, Cinnamanverbindungen, dem

¹⁾ J. W. Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. **16**, 500, 502 [1895].

Methylinden usw. Es ist jetzt auch sofort ersichtlich, daß und warum z. B. die Exaltationen bei Naphthalin, , viel größer sein müssen, als bei Inden, , da ja im ersteren Falle mit dem Benzolkern zwei, im anderen aber nur eine seitliche Äthenoidgruppe konjugiert ist.

IV. Konjugation des Benzolkerns mit Carbonylgruppen.

Im II. Abschnitt ist nachgewiesen worden, daß in allen Fällen, wo in acyclischen Verbindungen äthenoide mit Carbonylgruppen zu dem Komplex C:C:C:O konjugiert sind, optische Exaltationen resultieren. Das nämliche findet nun auch statt bei der Konjugation des Benzolkerns mit der Carbonylgruppe, so daß sich also diese in ihrem Einfluß auf den neutral konjugierten Benzolring der Wirkung äthenoider Seitenketten vollkommen anschließt. Die Tabelle enthält in den Nummern 22—27 eine Reihe charakteristischer Beispiele dieser Art.

Benzaldehyd und Benzoylchlorid (Nr. 22 u. 23), welche gleich konstituiert sind, ergeben auch fast gleiche Exaltationen. Viel höher sind dieselben dagegen bei Salicylaldehyd (Nr. 24). Es wirkt hier offenbar auch die Hydroxylgruppe als ungesättigter Komplex (vierwertiger Sauerstoff), so daß also zwei Kohlenstoffatome des Benzolrings zur Konjugation gebracht und spezifisch beeinflußt werden.

Als eine besondere Regel ist hier zu erwähnen, daß die Exaltationen bei den Aldehyden und Säurechloriden größer zu sein pflegen als bei den zugehörigen Säuren und ihren Estern. Einen derartigen Fall haben wir schon im vorigen Abschnitt bei Zimtaldehyd und Zimtsäureester (Nr. 18 u. 19) kennen gelernt, ebenso verhalten sich die der Raumersparnis wegen nicht in die Tabelle aufgenommenen Ester der Benzoesäure und Salicylsäure im Vergleich zu ihren Aldehyden und Oxychloriden, und das nämliche ergibt sich auch bei dem Phthalylchlorid (Nr. 25) gegenüber dem Phthalsäureester (Nr. 26)¹⁾. Dieser Umstand und ferner noch die Tatsache, daß

¹⁾ Es wäre dementsprechend zu erwarten, daß auch den acyclischen, den Komplex C:C:C:O enthaltenden Aldehyden größere Exaltationen zukommen als den Säuren und Estern dieser Reihe. Dies dürfte auch höchst wahrscheinlich der Fall sein, obwohl wir bei Nr. 11 und 12, Acrolein und crotonsaures Äthyl, annähernd gleiche Exaltationen fanden. Das Acrolein ist nämlich in völlig unpolymerisiertem Zustande kaum zur Messung zu bringen (vergl. J. W. Brühl, Ann. d. Chem. **200**, 176 [1880]). Infolge dieses Umstandes, und da durch Polymerisation ausnahmslos Refraktions- wie Dispersionsvermögen herabgedrückt werden, sind die für Acrolein beobachteten Werte aller Wahrscheinlichkeit nach zu klein.

Phthalylchlorid höhere Exaltationen zeigt als Benzoylchlorid (ebenso verhalten sich die Phthalsäureester gegenüber den Benzoesäureestern), sprechen dafür, daß nicht die Lactonformeln II, sondern die Dicarboxylformeln I (siehe Tabelle) dem freien Phthalylchlorid resp. den Phthalsäureestern zukommen. Das Phthalylchlorid steht zum Benzoylchlorid in ähnlicher Beziehung wie Naphthalin zum Styrol, und dementsprechend sind auch die optischen Exaltationen beim Phthalylchlorid resp. Naphthalin, bei welchen zwei Kohlenstoffatome des Benzolrings mit ungesättigten Komplexen der Seitenketten konjugiert sind, größer als bei Benzoylchlorid resp. Styrol.

Die allgemeine Erscheinung, daß die Aldehyde und Acylchloride größere Exaltationen ergeben als die zugehörigen Säuren und Ester, dürfte vielleicht auch mit der Vierwertigkeit des Sauerstoffs zusammenhängen. In den Aldehyden und Acylchloriden ist die Gruppe C:O offenbar in höherem Grade ungesättigt als in den Säuren und Estern, in welchen ein teilweiser Ausgleich der supplementären Affinitäten der beiden Sauerstoffatome des Komplexes O.C:O stattfinden könnte. Ein derartiger chemischer Ausgleich mit seinen optischen Folgen würde an die neutrale Konjugation der Äthenoidbindungen innerhalb des Benzolrings und deren optische Konsequenz erinnern.

In diese Abteilung der Tabelle ist schließlich noch als charakteristischer Vertreter der Ketone das Acetophenon (Nr. 27) aufgenommen. Dasselbe zeigt merklich geringere Exaltationen als der Benzaldehyd. Es scheint hier ebenfalls eine allgemeinere Erscheinung zu Grunde zu liegen, daß nämlich Ketone mit konjugierten, ungesättigten Gruppen weniger stark exaltierend wirken als entsprechende Aldehyde. Auch hier scheint ein Zusammenhang des optischen Verhaltens mit dem chemischen, dem Sättigungsgrade vorzuliegen, indem ja die Aldehyde die reaktionsfähigeren, im höheren Grade ungesättigten Verbindungen darstellen. Immerhin ist auch das Acetophenon noch optisch als Gebilde mit konjugierten, ungesättigten Gruppen erkennbar, namentlich an seiner Dispersion, welche nicht unbeträchtliche Exaltation aufweist.

V. Konjugation acetylenoider Gruppen untereinander, mit dem Benzolkern und mit anderen ungesättigten Komplexen.

Auch bereits in meiner 1886 veröffentlichten Untersuchung über stark dispergierende Körper hatte ich gefunden, daß die Vereinigung der Acetylen- mit der Phenylgruppe zu Phenylacetylen, $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$, anscheinend abnorm großes Refraktions- und Dispersionsvermögen zur Folge hat¹⁾. Hr. Moureu hat in einer kürzlich erschienenen spektrochemischen Arbeit ein sehr wertvolles und reichhaltiges Beobachtungs-

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. d. Chim. **235**, 76 ff. [1886].

material an Acetylenverbindungen bekannt gemacht¹⁾, von welchem ich in unsere Tabelle nur eine kleine Auswahl charakteristischer Körper aufgenommen habe (Nr. 28—32).

In den angeführten Körpern ist die acetylenoide Gruppe $C\equiv C$ mit dem Phenylkern oder mit einer zweiten $C\equiv C$ -Gruppe, mit dem äthenoiden Komplex $C=C$, der Carbonylgruppe $C=O$ oder dem Nitrilkomplex $C\equiv N$ konjugiert — in allen Fällen ergeben sich bedeutende Exaltationen der Molrefraktion und in noch auffallenderem Grade der Moldispersion. Besonders frappant und geradezu enorm ist die Exaltation beim Diphenyldiacetylen, Nr. 29, bei welchem zwei $C\equiv C$ -Gruppen untereinander und jede außerdem mit einem Benzolrest konjugiert sind. Dieser Fall bildet ein Seitenstück zu der vorher angeführten Cinnamylidenessigsäure (Nr. 21), bei welcher zwei $C=C$ -Gruppen unter einander und außerdem die eine mit dem Benzolrest, die andere mit einer Carbonylgruppe konjugiert sind. In beiden Fällen sind offenbar die enormen Exaltationen die Folge der gleich großen Anzahl und bis zu einem gewissen Grade auch analogen Art der Konjugationen.

Die acetylenoide Gruppe schließt sich also allen anderen bisher erörterten, ungesättigten Gruppen in bezug auf das optische Verhalten bei der Konjugation vollständig an. Die zahlreichen Beobachtungen von Moureu bestätigen in der Tat, wie wir es bis jetzt überall fanden, daß auch hier die vorkommenden Exaltationen einem quantitativen Gesetze unterworfen sind, und daß bei Anwesenheit gleichartiger, ungesättigter und konjugierter Gruppen die Anzahl derselben für den Betrag der Exaltation maßgebend ist.

Hr. Moureu schreibt freilich die beobachteten Exaltationen im wesentlichen der elektronegativen Natur der Gruppen $C\equiv C$, C_6H_5 etc. zu, wie denn auch andere französische Forscher²⁾ auf Grund analoger Befunde bei Nitrilen, Oximidverbindungen u. a. ungesättigten Körpern zur Annahme eines speziellen Einflusses der Negativität der Radikale gelangten. Da aber die Amingruppe NH_2 und andere elektropositive Komplexe, wie im vorstehenden und schon früher in meinen Arbeiten über die Spektrochemie des Stickstoffs nachgewiesen worden ist, denselben optischen Effekt ausüben wie elektronegative Komplexe, so ist es zweifellos, daß die erwähnte Interpretation nicht zutrifft. Der wirkliche und einzige Grund der vorkommenden optischen Exaltationen in allen solchen Fällen ist vielmehr die un-

¹⁾ C. Moureu, Ann. Chim. Phys. [8] **7**, 1 (1906).

²⁾ A. Haller u. P. Th. Müller, Compt. rend. **128**, 130, 1370 (1899); **138**, 440 (1904); P. Th. Müller, Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1014 (1902); P. Th. Müller u. Ed. Bauer, Journ. Chim. Phys. **1**, 190 (1903).

mittelbare Verkettung, die Konjugation ungesättigter Atomgruppen, ganz gleichgültig, ob diese negativ oder positiv sind, und wo solche Konjugationen nicht stattfinden, da gibt es auch keine optische Exaltation, wie auch die Versuche von Moureu an einer Reihe sich annähernd normal verhaltender Acetylenverbindungen bestätigen.

VI. Konjugation der Carbin- (Carboxim-) Gruppe mit äthenoiden Gruppen.

In unserer Tabelle sind nur zwei Beispiele angeführt, in welchen die bisher noch nicht besprochene Carboximgruppe $C:N.OH$ mit äthenoiden Komplexen konjugiert ist. Im Falle des Mesityloxims, Nr. 33, gehört der äthenoide Komplex einem acyclischen, im Falle des Benzaldoxims, Nr. 34, einem aromatischen Radikal an. Die Carboximgruppe verhält sich, wie schon diese beiden, unter vielen analogen Beobachtungen herausgegriffenen Beispiele lehren, ganz so wie alle übrigen bisher erörterten ungesättigten Komplexe: wird sie mit einer anderen ungesättigten Gruppe konjugiert, so hat dies stets optische Exaltation zur Folge.

Die Carbingruppe $C:N..$ in welcher die dritte Valenz des Stickstoffs nicht durch Hydroxyl, sondern durch Wasserstoff oder durch irgend ein anderes Atom oder Radikal in Anspruch genommen wird, zeigt das nämliche Verhalten wie die Carboximgruppe, doch verzichte ich hier auf die Anführung eines besonderen Beweismaterials, welches meinen Untersuchungen über die Spektrochemie des Stickstoffs zu entnehmen ist.

VII. Konjugation von Nitrilgruppen.

Im vorstehenden haben wir bereits einige Fälle kennen gelernt, welche zeigen, daß die Gruppe $C:N$, wenn sie mit anderen ungesättigten Gruppen konjugiert ist, ebenfalls optische Exaltationen hervorruft, so z. B. bei der Konjugation mit dem Benzolkern, im Tolu-nitril, Nr. 7. und bei der Konjugation mit der Gruppe $C=C$, im Amylpropionnitril, Nr. 32. Ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial liegt vor, welches dieses Verhalten der Nitrilgruppe als ein ganz allgemeines erweist, auf das wir indessen hier nicht näher eingehen.

Von hervorragendem Interesse ist aber in optischem Betracht das Cyanogas. Denn wie die gasförmigen Gebilde: Äthylen, Acetylen und Cyanwasserstoff, die einfachsten Anfangsglieder derjenigen Reihen von Körpern darstellen, in welchen die ungesättigten Atomgruppen als »isolierte« vorkommen, und wie in der Tat diese drei Anfangsglieder, den höheren Gliedern dieser Reihen entsprechend, sich optisch vollkommen »normal« verhalten, so sollte dagegen das gasförmige

Cyan, der einfachste, typische Repräsentant der »konjugierten« Gebilde, sich demgemäß als »exaltierend erweisen.

Das Cyangas ist in unserer Tabelle als letztes der 35 aufgenommenen charakteristischen Beispiele angeführt. Die für die Zusammensetzung C_2N_2 berechneten optischen Werte sind abgeleitet worden aus denjenigen der homologen Dicyanide (Methylen-, Äthylen-dicyanid) und einfachen Cyanide (Cyanwasserstoff, Methylcyanid etc.), welche unter einander ausgezeichnet übereinstimmende Konstanten lieferten¹⁾. Die bei dem Cyangas beobachteten Werte sind wie man sieht viel größer als die berechneten; in Bezug auf die Molrefraktion erreicht die Exaltation den Betrag von 11 %, hinsichtlich der Moldispersion aber 32 %. Das Cyan, obwohl in gasförmigen Zustände untersucht, verhält sich also wie zu erwarten war, und wie die flüssigen, komplexen Gebilde mit konjugierten ungesättigten Atomgruppen: Das direkte Aneinanderstoßen der beiden Nitrilgruppen in dem Körper $N:C:C:N$ bewirkt die üblichen optischen Exaltationen.

Zusammenfassung.

1. Unter den wichtigsten der vorstehend entwickelten Ergebnisse ist als erstes das Grundgesetz von den Eigenschaften der »isolierten« ungesättigten Gruppen zu nennen: Alle diejenigen Verbindungen, in welchen ungesättigte Atomgruppen vorkommen — ihre Art und auch ihre Anzahl sei eine beliebige — besitzen, wenn diese Gruppen »isoliert«, d. h. mit keinem zweiten ungesättigten Komplex direkt verkettet sind, normale (aus der Saturationsformel zu berechnende) Molrefraktion und auch annähernd normale Moldispersion.

Beispiele: Äthylen, Diallyl usw.

2. Ein zweites Grundgesetz, dasjenige von der Konjugation, lautet: Verbindungen, in welchen direkt an einander stoßende, »konjugierte« ungesättigte Gruppen enthalten sind, ergeben »Exaltationen« in Bezug auf Molrefraktion und in noch stärkerem Grade in Bezug auf Moldispersion.

Beispiele: Cyan, $\Delta^{1,3}$ -Butadien, Isodiallyl etc.

Als ungesättigt funktionieren nicht nur Atomgruppen mit sogenannten mehrfachen Bindungen, wie $C:C$, $C:C$, $C:O$, $C:N$, $C:N$, sondern auch OH , NH_2 und (was hier nicht besonders nachgewiesen wurde) noch andere Komplexe mit Residualaffinität, wie $NH.R$, NB_2 , NO , NO_2 etc.

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. für physikal. Chemie 16, 516 [1895].

Den zwei Grundgesetzen untergeordnet sind spezielle, für bestimmte Klassen von Körpern und gewisse Arten von Konjugationen geltende Gesetzmäßigkeiten, von denen in der vorliegenden Abhandlung erst ein Teil entwickelt wurde, nämlich die für aromatische Verbindungen geltenden Sätze.

3. Erstes Spezialgesetz, über neutrale Konjugation in aromatischen Verbindungen: In allen aromatischen Gebilden, in welchen die Kohlenstoffatome des Benzolrings *direkt* nur mit einwertigen Atomen oder mit *gesättigten* Atomgruppen verkettet sind (die Seitenketten mögen im übrigen — an entfernteren Stellen — auch beliebige *ungesättigte* Komplexe enthalten), befinden sich die drei äthenoiden Bindungen des Benzols in »neutral konjugiertem« Zustande, in welchem sie sich spektrochemisch von »isolierten« äthenoiden Bindungen nicht unterscheiden.

Beispiele: Benzol selbst, seine Homologen und Halogenderivate, ferner alle Abkömmlinge des Benzyls, also auch Benzyläthylen, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, Tetrahydronaphthalin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_2H_5$, usw.

4. Zweites Spezialgesetz, über aktuelle Konjugation in aromatischen Verbindungen: Aromatische Gebilde, in welchen ein oder mehrere Kohlenstoffatome des Benzolrings *direkt*, mit beliebigen *ungesättigten* Atomgruppen verkettet (»festgelegt«) sind, und auch alle Derivate, in welchen die Gleichheit der sechs Ringkohlenstoffatome infolge irgend welcher wesentlichen Änderungen nicht mehr besteht, ergeben optische Exaltationen, deren Betrag von der Art und Anzahl der nunmehr vorhandenen »aktuell konjugierten« Gruppen abhängt.

Beispiele: Styrole und Cinnamanverbindungen, Naphthalin und Phenanthren usw., phenylierte Amine, Aldehyde, Nitrile usw., exocyclische oder isoaromatische Gebilde, gewisse Terpene und Campher mit konjugierten, ungesättigten Gruppen usw.

5. Die verschiedenartigen, teils normalen, teils scheinbar abnormen optischen Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen, und namentlich die in vielen derselben beobachteten Exaltationen, sind also keineswegs das Resultat einer mangelnden Regelmäßigkeit und von vermeintlichen »Ausnahmen« der spektrochemischen Regeln, wie dies des öfteren und von mehreren Seiten ausgesprochen worden ist. Es handelt sich hier vielmehr tatsächlich und in allen Fällen um Erscheinungen, welche den beiden Grundgesetzen und den für besondere konstitutive Verhältnisse geltenden Spezialgesetzen unterworfen sind.

Aus dem in die Tabelle dieser Abhandlung aufgenommenen, verhältnismäßig beschränkten Beobachtungsmaterial ergibt sich bereits zweifellos, daß der Einfluß der Konjugation nicht nur ein qualitativer, sondern auch ein quantitativer ist, daß er nicht nur von der Art der konjugierten ungesättigten Atomgruppen, sondern auch von ihrer Anzahl bestimmt wird. Obwohl nun noch mehrere hundert brauchbare Beobachtungen vorliegen, so reichen dieselben bei der ungeheuren Mannigfaltigkeit von vorkommenden Kombinationen ungesättigter Gruppen doch längst nicht hin, um alle die Konstanten abzuleiten, welche die Vorausberechnung der für jeden Strukturfall genau zutreffenden Molrefraktion und -dispersion gestatten würden.

Dies ist bisher nur in beschränktem Maße möglich, nämlich für gewisse Klassen von Stickstoffverbindungen, bei welchen die Konstanten für die ungesättigten Gruppen NH_2 , NO_2 , $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ usw., resp. für den in diesen befindlichen Stickstoff, sowohl in »isoliertem« als auch in verschiedenartig »konjugiertem« Zustande ermittelt worden sind. (J. W. Brühl, Ztschr. für physik. Chem. 1895—1898.)

In den anderen Fällen müssen wir uns vorerst damit begnügen, daß es jetzt möglich ist, für ein bestimmtes Strukturgebilde vorauszusagen, ob ihm normale Molrefraktion und -dispersion entsprechen, oder ob ihm Exaltationen zukommen werden, deren Betrag sich sogar bis zu einem gewissen Grade abschätzen läßt. Dies ist aber schon ein wesentlicher Fortschritt gegenüber dem bisherigen Stande unserer Kenntnisse. Denn es wird auf Grund der hier nachgewiesenen Gesetze in sehr vielen Fällen nicht allein möglich sein, eine vermutete Konstitutionsformel optisch zu prüfen, sondern es werden sich auch, wenn die Vermutung durch das optische Experiment nicht bestätigt werden sollte, aus der beobachteten Molrefraktion und -dispersion wertvolle Anhaltspunkte zur Auffindung der wahrscheinlichen Konstitution ergeben, wie dies in der vorstehenden Abhandlung des näheren dargelegt wurde.

Aufgabe fortgesetzter Forschung wird es sein, die optischen Konstanten für jede Art von Kombination ungesättigter Atomgruppen klassenweise festzustellen, wie es zum Teil schon für eine Reihe von stickstoffhaltigen Verbindungen geschehen ist, so daß die genaue Vorausberechnung der Molrefraktion und -dispersion für jeden Strukturfall durchführbar wird. Es ist dies eine sehr umfangreiche, aber auch sehr wichtige und sicheren Erfolg versprechende Aufgabe, zu deren Bewältigung indessen die Kräfte eines einzelnen nicht hinreichen. Es würde daher nur freudig zu begrüßen sein, wenn sich auch andere Fachgenossen solchen Untersuchungen noch mehr, als es bisher schon geschehen ist, zuwenden wollten.

Heidelberg, Februar 1907.