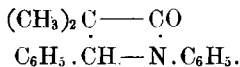
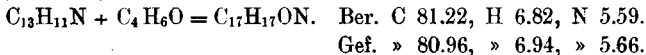


ist nach den beim Diphenylketen angestellten Versuchen ein β -Lactam von der Formel:



Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt es bei 148—149°.

0.2094 g Sbst.: 0.6216 g CO₂, 0.1308 g H₂O. — 0.2471 g Sbst.: 12.1 ccm N (14°, 747 mm):



Die Versuche werden fortgesetzt.

162. J. W. Brühl: Die optischen Wirkungen an einander stoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen. II¹⁾.

(Eingegangen am 27. Februar 1907.)

In der ersten Abhandlung habe ich nachgewiesen, daß durch aneinander stoßende (konjugierte) ungesättigte Atomgruppen die Molrefraktion und in noch stärkerem Grade die Moldispersion der Körper »exaltiert«, d. h. über die normalen Werte hinaus erhoben wird. Es fragt sich nun, ob dieser Einfluß sich berührender ungesättigter Komplexe ein ganz allgemeiner sei. Daß dies nicht der Fall ist, ging schon aus der vorigen Abhandlung hervor. Denn es wurde schon dort gezeigt, daß das Benzol, welches ja drei konjugierte Äthenoidgruppen enthält, und ganze große Klassen seiner Abkömmlinge, sich optisch normal oder annähernd normal verhalten. Auch der konstitutive Zusammenhang dieser Erscheinung konnte nachgewiesen werden.

Daß die Natur niemals nach einem Schema gestaltet, sondern im Gegenteil durch ihre unerschöpfliche Mannigfaltigkeit immer wieder Ueberraschungen bereitet und neue Rätsel aufgibt, hat sich auch in diesen Beziehungen bestätigt. Es gibt nämlich außer den oben genannten aromatischen Substanzen auch noch ganz verschiedenen Klassen zugehörige Körper, welche ungeachtet in ihnen vorkommender Konjugationen ungesättigter Komplexe doch keine optischen Exaltationen aufweisen.

I. Konjugation von Carbonylgruppen.

Während die Kombination C:C:C:O immer optische Exaltationen zur Folge hat, ist etwas ähnliches bei der Vereinigung zweier Car-

¹⁾ I. Abhandlung: diese Berichte 40, 878 [1907].

bonylgruppen zu dem Komplex O:C:C:O, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, niemals beobachtet worden. Ich führe hier folgende charakteristische Beispiele aus verschiedenartigen Körperklassen an:

		M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
Äthylloxalat ¹⁾	(C ₂ H ₅ O)O:C:C:O(OC ₂ H ₅)	33.39	33.47	0.83
Berechnet		33.19	33.46	0.79
Diacetyl ²⁾	(CH ₃)O:C:C:O(CH ₃)	20.84	20.94	0.56
Berechnet		20.73	20.88	0.54
Acetylpropionyl ²⁾	(CH ₃)O:C:C:O(C ₂ H ₅)	25.30	25.42	0.68
Berechnet		25.31	25.49	0.66
Pyrotraubensäure ³⁾	(CH ₃)O:C:C:O(OH)	17.86	17.95	0.49
Berechnet		17.67	17.80	0.45
Glyoxal ⁴⁾	O:CH:CH:O	—	11.86	—
Berechnet		—	11.68	—

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. d. Chem. **203**, 27 [1880]; Zeitschr. für physikal. Chem. **7**, 172 [1891].

²⁾ J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 158 [1894].

³⁾ loc. cit., S. 160.

⁴⁾ C. Harries u. P. Temme, diese Berichte **40**, 167 [1907].

Man sieht, daß die beobachteten und die aus den Saturationsformeln berechneten Molrefraktionen und -dispersionen in allen Fällen so nahe übereinstimmen wie es nur erwartet werden kann. Interessant ist besonders der erst kürzlich von Harries und Temme beobachtete Fall am Glyoxal, insofern hier eine Konjugation der optisch sonst so wirksamen Aldehydgruppen vorliegt¹⁾. Leider ist hier die Dispersion nicht mitbestimmt worden; doch darf es als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, daß auch diese normal sein dürfte.

Woher es kommt, daß die Konjugation zweier Carbonylgruppen keine optischen Exaltationen zur Folge hat, ist vorläufig nicht mit Bestimmtheit zu sagen. Möglicherweise üben die beiden Sauerstoffatome des Komplexes O:C:C:O einen spezifischen Einfluß auf einander aus, ähnlich demjenigen der beiden Sauerstoffatome der Carboxylgruppe, deren Konjugation mit dem Äthenoidkomplex in den Δ^1 -ungesättigten Säuren weit geringere optische Exaltationen zur Folge hat als die Konjugation der Aldehydgruppe, HC:O, oder der Acylchloridgruppe,

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **40**, 896—897 [1907].

C:O, mit dem Komplex C:C, wie in der vorigen Abhandlung¹⁾ nachgewiesen wurde.

II. Konjugation von Amingruppen.

Den zwei konjugierten Carbonylgruppen analog verhalten sich die unter einander konjugierten Amingruppen. Daß der Komplex NH_2 sich optisch als ungesättigt dokumentiert, wenn er mit äthenoiden Gruppen, sei es in acyclischen Verbindungen [z. B. β -Aminocrotonsäureester, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}_2):\text{CH}.\text{C}:\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)$], sei es in cyclischen Gebilden (z. B. aromatischen Aminen) konjugiert ist, wurde in der ersten Abhandlung nachgewiesen. Ganz anders das Hydrazin, $\text{H}_2\text{N}.\text{NH}_2$, und seine aliphatischen Derivate. Kein einziger dieser Körper zeigt optische Exaltationen, sie sind vielmehr alle optisch vollkommen normal. Dies wurde früher²⁾ in der Weise formuliert, daß die Atomrefraktion resp. -dispersion des Stickstoffs in allen diesen Verbindungen als gleich mit den Werten des Stickstoffs im Ammoniak und in den aliphatischen Aminen festgestellt wurde. Die arylierten Hydrazine, z. B. das Phenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}_2$, ergeben dagegen Exaltationen, jedoch nur in dem Betrage, welcher der Verkettung des Phenylkomplexes mit der einen Amingruppe entspricht, während der anderen Amingruppe die nämlichen optischen Werte zukommen wie im Hydrazin und im Ammoniak. Die direkte Verkettung der Reste $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}$ und NH_2 bewirkt also ebenso wenig eine optische Exaltation wie die Berührung der beiden Amingruppen im Hydrazin selbst³⁾.

III. Konjugation der Amin- mit der Hydroxylgruppe.

Ganz entsprechend wie das Hydrazin und seine aliphatischen Homologen verhält sich auch das Hydroxylamin, $\text{HO}.\text{NH}_2$, und seine β -Alkylderivate, $\text{HO}.\text{NHR}^4)$; d. h. den Hydroxyl- und den Amingruppen dieser Körper kommen diejenigen normalen optischen Werte zu, welche diesen Gruppen auch im »isolierten«, nicht konjugierten Zustande eigen sind. Und auch hier schließt sich das Phenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{OH}$, dem Phenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}_2$, an, indem es nur diejenige Exaltation aufweist, welche der direkten Verkettung des Phenyls mit dem Aminkomplex entspricht⁵⁾.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **30**, 162 [1897]; Zeitschr. für physikal. Chem. **25**, 595 [1898].

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **26**, 2508 [1893].

⁵⁾ J. W. Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. **26**, 52 [1898].

IV. Konjugation der Amin- mit der Cyan- oder der Carbonylgruppe.

Wir haben im vorstehenden drei Arten konjugierter, ungesättigter Komplexe kennen gelernt, welchen keine optischen Exaltationen entsprechen, nämlich



Es gibt nun merkwürdiger Weise auch Kombinationen, bei welchen die unmittelbare Verkettung ungesättigter Gruppen nicht nur keine optische Exaltation, sondern eher das Gegenteil, eine nicht unmerkliche Depression zur Folge hat.

Dies ist wahrscheinlich der Fall bei den Cyanamiden und sicher bei den Säureamiden, also bei solchen Klassen von Körpern, in welchen die konjugierten Komplexe



resp. deren Homologe vorkommen.

Bei den Dialkylcyanamiden wurde dies in der Form nachgewiesen, daß die Atomrefraktionen resp. -dispersionen ihres Cyanstickstoffs abgeleitet wurden, welche sich als etwas kleiner ergaben wie die entsprechenden Werte des Cyanstickstoffs der aliphatischen Nitrile und Dinitrile (Cyanwasserstoff und seine Homologen, Methylencyanid und Homologe etc.) Es wurden so folgende Konstanten ermittelt¹⁾:

		r_{α}	r_D	$r_{\gamma} - r_{\alpha}$
in Alkylnitrilen etc., $R.CH_2.C:N$,	$N \equiv C - C$	3.176	3.056	0.084
in Dialkylcyanamiden, $(R.CH_2)_2N.N:C$,	$N \equiv C - N$	2.995	2.850	0.00

Die beiden Reihen von Konstanten unterscheiden sich ja freilich nur sehr wenig, immerhin dürfte die kleine Depression, welche durch die direkte Vereinigung der Gruppen $C:N$ und R_2N bewirkt zu werden scheint, eine reelle sein. Auf alle Fälle ist es merkwürdig, daß bei der Konjugation der beiden Gruppen R_2N und $C:N$ sicher keine optische Exaltation zustande kommt, während jede dieser Gruppen, wenn sie mit äthenoiden Komplexen konjugiert ist, einen frappant exaltierenden Effekt ausübt.

Bei den sekundären und tertiären Säureamiden, welche also die konjugierten Komplexe $R.HN.C:O$ und $R_2N.C:O$ enthalten (für primäre Amide fehlt es an geeigneten Beobachtungen), sind folgende Konstanten für den Stickstoff als Mittelwerte gefunden worden²⁾, denen zum Vergleich die mittleren Konstanten des Stickstoffs in sekundären und tertiären Alkylaminen an die Seite gestellt sind:

¹⁾ J. W. Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. **16**, 516 [1895].

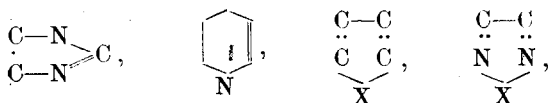
²⁾ J. W. Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. **25**, 587 [1898].

	r_{α}	r_{β}	$r_{\gamma}-r_{\alpha}$
sekundäre Säureamide, $R.HN.C:O(X)$, $\overset{H}{N} \overset{C}{\parallel} O$	2.236	2.271	0.088
sekundäre Alkylamine, R_2NH , $\overset{H}{N}(-C-)$	2.604	2.649	0.135
tertiäre Säureamide, $R_2N.C:O(X)$, $(-C-)_2N-CO-$	2.636	2.714	0.198
tertiäre Alkylamine, R_3N , $(-C-)_3N$	2.924	2.996	0.191

Der Säureamid-Stickstoff, welcher einer Carbonylgruppe benachbart ist, zeigt also merklich kleinere Konstanten als der mit keinem ungesättigten Komplex konjugierte Stickstoff der Alkylamine. Obwohl die Unterschiede auch hier, wie bei den Cyanamiden, nur gering sind, dürfen sie doch als zuverlässig gelten, da gerade bei den Säureamiden resp. Alkylaminen ein viel reichhaltigeres Beobachtungsmaterial zur Verfügung stand. Jedenfalls ist es außer allem Zweifel, daß die Konjugation der Amin- mit der Carbonylgruppe keine optische Exaltation hervorruft.

V. Optische Depression bei heterocyclenen Systemen.

Es ist bekannt, daß sowohl die Molrefraktion als auch die Moldispersion der *gesättigten* heterocyclischen Verbindungen, wie Paraldehyd, Piperidin etc. — ich nenne sie allgemein »heterocyclane« Systeme — normal ist, entsprechend den in üblicher Weise aus den Saturationsformeln berechneten Werten. Es hat sich nun die höchst auffallende Erscheinung herausgestellt, daß die *ungesättigten* heterocyclischen Körper, wie z. B. die nach den Typen



usw. gebauten Gebilde — ich bezeichne sie als »heterocyclone« Systeme¹⁾ — stets scheinbar abnorm sind. Und zwar ergeben sich in diesen Fällen optische *Depressionen*, deren Betrag in den verschiedenen Klassen der Körper von verschiedener Größe ist, in ein und derselben Klasse aber sehr annähernd konstant bleibt. Die Nachweisung dieser Verhältnisse im einzelnen würde hier zu weit führen; ich behalte mir diesen Nachweis für eine in Vorbereitung begriffene VIII. Abhandlung meiner Untersuchungen über die Spektrochemie der Stickstoffverbindungen vor. Zur Illustration der Verhältnisse werden folgende Beispiele genügen.

¹⁾ Diese Terminologie der Ringsysteme, welche hier im Einvernehmen mit Hrn. Prof. P. Jacobson vorgeschlagen wird, läßt sich auch auf die carbo- oder homocyclischen Gebilde übertragen: Homocyclane, Homocyclone.

		M_α	M_D	$M_T - M_\alpha$	
Coniin ¹⁾ ,	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{NH} \end{array}$	$-\text{H}_2 = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$	38.104	38.408	1.008
			1.836	1.707	0.23
	Berechnet $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$	39.940	40.115	1.238	
γ -Conicein ²⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{NH} \end{array}$	Beobachtet »	39.03	39.22	1.06
		Δ	0.910	0.895	0.178
Diäthylamin ¹⁾ ,	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$	$-\text{H}_6 = \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	17.452	17.894	0.444
			3.672	3.414	0.46
	Berechnet $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	$\left \frac{2}{2} \right.$ 21.124	21.308	0.904	
Pyrrrol ¹⁾ ,	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	Beobachtet »	20.75	20.90	0.86
		Δ	0.374	0.408	0.044
Athylsulfid ²⁾ ,	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$	$-\text{H}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	21.732	22.204	0.664
			3.672	3.414	0.46
	Berechnet $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	$\left \frac{2}{2} \right.$ 25.404	25.618	1.124	
Thiophen ²⁾ ,	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \\ \text{S} \end{array}$	Beobachtet »	24.14	24.33	1.08
		Δ	1.264	1.288	0.044

¹⁾ J. W. Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. **16**, 220 ff. [1895].

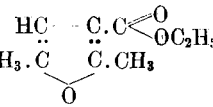
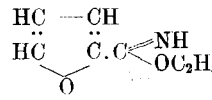
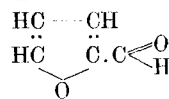
²⁾ J. W. Brühl, loc. cit. **22**, 392 ff. [1897].

In allen Fällen finden also Depressionen (Δ) statt, und man bemerkt, daß sogar die Konjugation zweier äthenoiden Gruppen, welche sowohl im Pyrrol, als auch im Thiophen vorkommt, die in solchen heterocyclenen Systemen auftretenden Depressionen nicht zu kompensieren vermag.

VI. Exocyclische Konjugation mit Heterocyclenen.

Es ist nun sehr bemerkenswert, daß, wenn solche heterocyclenen Systeme exocyclisch mit ungesättigten Atomgruppen konjugiert werden, die Molrefraktion und namentlich die Moldispersion so bedeutend an-

wächst, daß hierdurch die optische Depression des heterocyclenen Kerns stets überkompensiert wird, und somit Exaltationen zu Stande kommen. Dies zeigt sich z. B. bei folgenden Abkömmlingen des Furans:

	M_α	M_D	$M_1 - M_\alpha$
Pyrotritarsaures Äthyl ¹⁾ , 	44.33	44.62	1.66
Berechnet	43.83	44.19	1.35
Furylimidoäthyläther ²⁾ , 	37.17	37.46	1.71
Berechnet	36.46	36.73	1.22
Furfurol ³⁾ , 	25.12	25.42	1.84
Berechnet	23.89	24.09	0.90

¹⁾ J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 146 [1894].

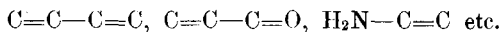
²⁾ J. W. Brühl, Ztsch. für physikal. Chem. **22**, 394 [1897]. Für die »berechneten« Werte des Furylimidoäthers wurden die noch unveröffentlichten Konstanten des Stickstoffs in aliphatischen Imidoäthern benutzt.

³⁾ J. W. Brühl, Ann. d. Chem. **235**, 7 [1886].

Wie man sieht, sind auch in diesem Falle, wie namentlich auch in der aromatischen Reihe, die Exaltationen am größten bei dem Aldehyd (Furfurol). Überhaupt erinnert ja das merkwürdige Verhalten der heterocyclenen Systeme und der optische Effekt der Konjugation derselben mit ungesättigten Seitenketten an das in der vorigen Abhandlung dargelegte Verhalten der aromatischen Verbindungen mit ihren entweder »neutral« oder »aktuell« konjugierten äthenoiden Gruppen.

VII. Kumulierte, ungesättigte Atomgruppen.

Zum Schlusse muß hier noch einer bisher nicht in Betracht gezogenen Form der Anhäufung ungesättigter Atome Erwähnung geschehen. Im Zustande der »Konjugation« sind alle ungesättigten Gruppen, wie C=C, C=O, NH₂ usw., mit einer zweiten, ungesättigten Gruppe vermittelt einer *einfachen* Bindung verknüpft, so z. B.



In Körpern dagegen, die nach dem Typus des Kohlendioxyds gebaut sind, also die Strukturform X=Y=Z aufweisen, sind keine im herkömmlichen Sinne »konjugierten« ungesättigten Komplexe enthalten. Ich möchte derartige Gruppierungen ungesättigter Atome als »kumu-

lierte« bezeichnen. Solche Kumulationen ungesättigter Atome kommen außer im Kohlendioxyd, $O=C=O$, unter anderen auch vor im Allen, $H_2C=C=CH_2$, und seinen Derivaten, in den Carbimiden, $RN=C=NR$ usw. Körper dieser Art zeigen den bisherigen Erfahrungen zufolge nicht die optischen Eigenschaften der mit gewöhnlichen konjugierten, ungesättigten Atomgruppen ausgestatteten Gebilde; sie sind annähernd normal, jedenfalls nicht exaltierend, wie die nachstehenden Beispiele ergeben:

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
Dimethylallen (Valerylen) ¹⁾ , $(CH_3)_2C=C=CH_2$	24.16	24.32	0.83
Berechnet	24.32	24.33	0.94
Dipropylcarbimid ²⁾ , $C_3H_7N=C=N(C_3H_7)$	39.82	40.04	1.23
Berechnet	39.84	40.09	1.28
Kohlendioxyd ³⁾ , $O=C=O$	6.69	6.70	—
Berechnet	7.02	7.07	—

1) J. W. Brühl, Ann. d. Chem. **200**, 183 [1880].

2) J. W. Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. **16**, 222 [1895].

3) J. W. Brühl, Ztschr. für physikal. Chem. **7**, 26 [1891]; nach Messungen von Ketteler.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die »kumulierten«, ungesättigten Atomgruppen sich den »isolierten« oder nicht konjugierten optisch annähernd gleich verhalten.

Zusammenfassung.

Nach dem in der vorigen Abhandlung begründeten zweiten Grundgesetz bewirken konjugierte, ungesättigte Atomgruppen optische Exaltationen. Es gibt indessen, wie dort schon nachgewiesen wurde, bestimmte konstitutive Umstände oder gewisse (den aromatischen Reihen angehörige) Klassen von Körpern, für die jener Satz eine Einschränkung erfährt, und für welche spezielle Gesetzmäßigkeiten gelten. Wie nun die »neutral konjugierten«, äthenoiden Gruppen des intakten Benzolsystems eine optisch wie chemisch besondere Stellung einnehmen, so gibt es auch noch andere ungesättigte Komplexe, welche speziellen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind:

1. Die konjugierten ungesättigten Komplexe



(wo R sowohl Wasserstoff wie aliphatische Radikale bedeutet) in den 1.2-Dicarbonylverbindungen, in den Hydrazinen und Hydroxylaminen sind optisch nicht exaltierend, sondern normal.

2. Die Komplexe



in den Cyanamiden und Säureamiden sind ebenfalls nicht exaltierend, bewirken sogar, allerdings sehr geringe, optische Depression.

3. Den »Heterocyclenen«, d. h. ungesättigten heterocyclischen Systemen, wie z. B. Pyrrol, Thiophen, γ -Conicein, Furazan etc. etc., sind optische Depressionen eigentümlich.

4. Exocyclische Konjugation mit ungesättigten Atomgruppen bewirkt bei heterocyclenen Systemen wie bei »neutral konjugierten« aromatischen Gebilden optische Exaltationen, so z. B. bei den mit ungesättigten Seitenketten konjugierten Furanverbindungen.

5. »Kumulierte«, d. h. nach dem Typus $X:C:Z$ des Kohlendioxyds gebaute Komplexe sind nicht exaltierend, sondern, wie »isolierte« ungesättigte Atomgruppen enthaltende Körper, annähernd optisch normal.

Das Gesamtergebnis der Untersuchungen dieser und der vorigen Abhandlung läßt sich dahin zusammenfassen, daß die ungesättigten Atome und Atomgruppen die Molrefraktion und -dispersion der Körper nicht lediglich nach Maßgabe ihres strukturschematischen Sättigungsgrades beeinflussen, wie man dies früher angenommen hatte, sondern auch entsprechend ihrer relativen Stellung in der Molekel. So sind beispielsweise nicht alle äthenoiden Gruppen $C:C$ optisch gleichwertig, sie können vielmehr, je nach der speziellen Struktur der betreffenden Körper, sowohl normale, als auch exaltierte, oder auch deprimierte Werte besitzen. Als ungesättigt verhalten sich bemerkenswerter Weise auch Atomgruppen, in welchen keine sogenannten mehrfachen Bindungen vorkommen, nämlich Komplexe mit Residualaffinität, wie die Amino- und Hydroxylgruppe in den Aminen, Phenolen etc.

Das spektrochemische Verhalten der Körper zeigt ungeachtet aller Mannigfaltigkeit, welche wir hier kennen lernten, durchaus keine Regellosigkeit, sondern folgt festen, für ganze Klassen und für bestimmte konstitutive Verhältnisse geltenden Gesetzen. Es ist eben die Mannigfaltigkeit der chemischen Beschaffenheit der Körper, welche diese Differenzierung naturnotwendig mit sich bringt, so daß ein einziges allgemeines Schema für das optische Verhalten niemals aufzustellen sein wird, ebenso wenig wie für die chemischen Eigenschaften und Umsetzungen eine allumfassende Regel zu formulieren ist. Im einen wie in anderen Falle können nur bei bestimmten Reihen von Körpern (Klassen) und für bestimmte Konstitutionsverhältnisse auftretende Erscheinungen gesetzmäßig zusammengefaßt werden.

Der Einfluß der Konjugation ungesättigter Atomgruppen, mit welchem sich die vorliegenden Untersuchungen beschäftigen, ist ja auch in Bezug auf die chemischen Eigenschaften der Körper ein zwar sehr markanter, aber ebenfalls längst nicht so einfach als es zuerst den Anschein hatte. Vielmehr hat sich auch chemisch eine solche Verschiedenartigkeit herausgestellt, daß von einer allgemein gültigen Regel, z. B. hinsichtlich des Additionsvermögens, keine Rede mehr sein kann.

Auch in Bezug auf andere Eigenschaften hat sich die Konjugation ungesättigter Komplexe als auffallend wirkungsvoll erwiesen. Hr. A. Haller und seine Mitarbeiter haben in einer Reihe schöner Arbeiten gezeigt, daß die optische Drehung der Polarisationssebene bei gewissen Campherverbindungen durch konjugierte ungesättigte Atomgruppen außergewöhnlich erhöht wird¹⁾. Und ganz kürzlich hat Sir William Perkin²⁾ zum ersten Male beobachtet, daß auch die magnetische Rotation durch konjugierte äthenoide Bindungen (in bestimmten Terpenen) sehr stark exaltiert wird, — ein Resultat, welches die schon lange nachgewiesene Korrelation zwischen Refraktion, Dispersion und magnetischer Rotation aufs neue bestätigt.

So erweist sich denn die Konjugation ungesättigter Atomgruppen in vielseitigstem Sinne, sowohl chemisch, als auch physikalisch, als eine interessante, wirkungsvolle Erscheinung. Zugleich ergibt sich aber, daß die Konjugation nicht etwas Starres und Schematisches ist, daß es vielmehr Konjugationen verschiedener Qualität gibt, welche sich spektrochemisch unterscheiden lassen.

Heidelberg, im Februar 1907.

¹⁾ Es handelt sich um die Alkylidencampher, $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C=CR_2 \\ \diagdown C=O \end{matrix}$, im Vergleich zu den Alkylcamphern, $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CH \cdot CHR_2 \\ \diagdown C=O \end{matrix}$, und um die β -Alkylcyanampher, $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C \cdot C \equiv N \\ \diagdown C \cdot OR \end{matrix}$, im Vergleich zu den α -Isomeren, $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CR \cdot C \equiv N \\ \diagdown C=O \end{matrix}$.

Die »konjugierten« Verbindungen ergeben sowohl hinsichtlich des optischen Drehungsvermögens, als auch in Bezug auf Molrefraktion und Moldispersion enorme Exaltationen: A. Haller und Minguin, *Compt. rend.* **118**, 690 [1894]; A. Haller und P. Th. Muller, *loc. cit.*, **128**, 1370 [1894]; A. Haller, *loc. cit.*, **136**, 788, 1222 [1903].

²⁾ *Journ. Chem. Soc.* **89**, 849 [1906].