

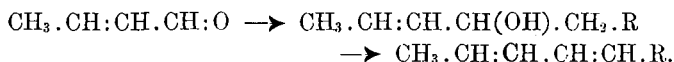
schied gegenüber dem Alkali, der sich zwischen den von uns dargestellten alkylierten und arylierten Halohydrinäthern bemerkbar macht. Darauf kam es in erster Linie an, wie aus der von uns gewählten Fassung wiederholt zu entnehmen ist.

581. J. W. Brühl: Über das spektrochemische Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Äthenoidgruppen.

(Eingegangen am 15. Oktober 1908.)

Seitdem ich in einer zusammenfassenden Darstellung¹⁾ die spektrochemischen Erscheinungen zu ordnen versucht habe, welche bei Verbindungen mit konjugierten ungesättigten Atomgruppen bisher beobachtet worden waren, sind von Auwers, Harries, Klages, Perkin, van Romburgh, Reif, Semmler, Zelinsky und anderen wichtige Arbeiten speziell über Kohlenwasserstoffe der genannten Art erschienen. In der sehr überwiegenden Mehrzahl dieser neuen Untersuchungen sind die Ergebnisse, zu welchen ich nach den früher vorliegenden Erfahrungen gelangt war, bestätigt worden, einige Beobachtungen dagegen scheinen damit nicht übereinzustimmen; und dies veranlaßt mich heute zu einer erneuten Prüfung des Gegenstandes.

Bei den einfachsten hier in Betracht kommenden Körpern, nämlich den aliphatischen Dienkohlenwasserstoffen, haben sich die früheren Erfahrungen durchgehends bestätigt: Diene mit »isolierten« Äthenoidgruppen fand man stets optisch normal, Diene mit »konjugierten« Äthenoidgruppen zeigten dagegen ebenso ausnahmslos »Exaltationen«. Ein in letzterer Beziehung sehr wertvolles Beobachtungsmaterial hat neuerdings Hr. Reif²⁾ beigebracht. Derselbe hat im Laboratorium des Hrn. Grignard und nach dessen Magnesium-Verfahren aus Crotonaldehyd eine Reihe von 2,4-Alkenolen, und hieraus durch Wasserabspaltung von 2,4-Dienen dargestellt:



Sämtliche dieser Alkenole ergaben sich als optisch vollkommen normal, aber alle hieraus erhaltenen Diene als stark exaltierend.

Es war mein Wunsch, mich durch eigenen Augenschein von den hier vorliegenden fundamental wichtigen Verhältnissen zu überzeugen,

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 40, 878, 1153 [1907].

²⁾ J. Reif, diese Berichte 41, 2739 [1908]: Thèses, Lyon 1907.

um so mehr, als Hrn. Reifs Messungen sich auf Natriumlicht beschränken und also die so besonders charakteristische Dispersion nicht berücksichtigten. Die HHrn. Grignard und Reif hatten die Freundlichkeit, mir diese Prüfung zu ermöglichen. Ich wählte als Testobjekt das zu Vergleichen sich vorzugsweise eignende Hexadien-2.4. Über die Konstitution und Einheitlichkeit dieses Reifschen Hexadiens kann kein Zweifel bestehen¹⁾. — Auf Hrn. Grignards Veranlassung stellte Hr. Reif eine größere Menge von reinem Hexenol-2.4 für mich dar, welches im hiesigen Universitätsinstitut von den HHrn. Dr. Clingstein und Dr. Sommer optisch durchgemessen, dann nach Reifs Vorschrift in Hexadien-2.4 umgewandelt und, zur Vermeidung von Polymerisation, unmittelbar darauf optisch untersucht wurde. Auch an dieser Stelle möchte ich den genannten Herren für ihre Mitwirkung meinen besten Dank aussprechen.

Hexenol-2.4, $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_3$, welches nach Reif bei gewöhnlichem Druck zwischen $133\text{--}135^\circ$ siedet und als Molrefraktion $M_D = 30.79$ geliefert hatte, ergab bei der hiesigen Untersuchung:

Sdp. $134.5\text{--}135.5^\circ$ (749 mm); $d_4^{16.7} = 0.84697$; $n(\text{H}_\alpha) = 1.43417$, $n(\text{D}) = 1.43688$, $n(\text{H}_\beta) = 1.44370$, $n(\text{H}_\gamma) = 1.44948$ bei 16.7° . Hieraus $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = M$:

Für	H_α	D	$\text{H}_\gamma - \text{H}_\alpha$
Gef.	30.79	30.96	0.94
Ber.	30.77	30.85	0.92

Die Übereinstimmung zwischen den vorstehenden und Reifs Konstanten, sowie zwischen den gefundenen und den berechneten Werten, sowohl für Refraktion als auch für Dispersion, ist eine praktisch vollständige.

Hexadien-2.4, $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$, siedet nach Reif bei $80\text{--}82^\circ$, und als Molrefraktion wurde gefunden $M_D = 30.47$. Die hiesige Untersuchung ergab:

Sdp. $77\text{--}78^\circ$ (752 mm); $d_4^{12.5} = 0.72732$; $n(\text{H}_\alpha) = 1.45133$, $n(\text{D}) = 1.45591$, $n(\text{H}_\beta) = 1.46800$, $n(\text{H}_\gamma) = 1.47855$ bei 12.5° . Hieraus $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = M$:

Für	H_α	D	$\text{H}_\gamma - \text{H}_\alpha$
Gef.	30.38	30.64	1.57
Ber.	28.89	28.93	1.05
Exaltation +	1.49	+ 1.71	+ 0.52

¹⁾ J. Reif, diese Berichte **41**, 2740, 2744 [1908]; Thèses, 35, 37 — 43.

Hexadien-1.5 (Diallyl), $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$, hatte früher¹⁾ folgende Werte für Molrefraktion und -dispersion ergeben:

Für	H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
Gef.	28.77	28.96	1.00
Ber.	28.89	28.93	1.05
Differenz	- 0.12	+ 0.03	- 0.05

Es ist nun sehr interessant, daß wir das Hexadien-2.4 jetzt auch imstande sind mit dem drei Konjugationen aufweisenden Hexatrien-1.3.5, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$, von van Romburgh und van Dorssen zu vergleichen. Die Messungen für die D-Linie rühren von den Entdeckern selbst her²⁾, diejenigen für H_α und H_γ , an einem zweiten Präparate, von Sir Wm. Perkin³⁾, und diese letzteren sind von mir auf den Ausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$ umgerechnet worden, wobei sich ergab:

Für	H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
Gef.	30.59	31.03	2.22
Ber.	28.52	28.54	1.21
Exaltation	+ 2.07	+ 2.49	+ 1.01

Der Satz: daß die Konjugation äthenoider Gruppen die Molrefraktion und die Moldispersion eines Körpers exalziert, und zwar in ansteigendem Grade mit wachsender Zahl der Konjugationen, wird also durch das Vorstehende glänzend bestätigt. Während das zwei »isolierte« Äthenoidgruppen enthaltende Hexadien-1.5 (Diallyl) ganz normal ist, zeigt das isomere, zwei »konjugierte« Äthenoidgruppen aufweisende Hexadien-2.4 durchgehends starke Exaltationen, die bei dem Hexatrien-1.3.5, mit seinen drei konjugierten Äthenoidgruppen, noch sehr beträchtlich zugenommen haben. Am auffallendsten ist dieser Effekt in Bezug auf die Dispersion. Bei dem Hexadien-2.4 beträgt die Exaltation nicht weniger als 50 % des berechneten Wertes der Moldispersion, und bei dem Hexatrien-1.3.5 erreicht sie sogar 90 % desselben. Die Moldispersion erweist sich hier wieder, wie ich dies schon so oft gezeigt habe, als ganz hervorragend konstitutives Kriterium, welches gerade zur Diagnose von Konjugationen äthenoider Gruppen besonders brauchbar ist.

Durch die vorstehenden fundamentalen Tatsachen wird auch der Satz aufs neue bestätigt, daß das normale oder annähernd normale

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. d. Chem. **200**, 184 [1880].

²⁾ P. van Romburgh u. W. van Dorssen, Akad. Amsterdam **1906**, 565.

³⁾ Wm. Perkin, Journ. Chem. Soc. **91**, 806 [1907].

optische Verhalten des *cyclischen* 1.3.5-Hexatriens oder Benzols, und aller seiner Derivate, in denen keine ungesättigten Atomgruppen mit dem aromatischen Kern direkt vereinigt sind, eine Folge der eigenartig ausgleichenden, »neutralisierenden« Anordnung der drei *rückläufig* konjugierten benzolischen Äthenoidgruppen ist¹⁾. Denn in dem aliphatischen 1.3.5-Hexatrien, in welchem diese optisch neutralisierende, rückläufige Anordnung der drei konjugierten Äthenoidgruppen nicht vorhanden ist, kommt der Einfluß der in diesem Falle »aktuellen« Konjugationen zur vollen Wirkung.

Die Konjugationsregeln sind durch die Untersuchungen der eingangs genannten Forscher auch bei einer zahlreichen Reihe von hydroaromatischen Dienen und pseudoaromatischen Trienen bestätigt worden: Es ergaben sich optische Exaltationen im Falle konjugierte Äthenoidgruppen²⁾ vorlagen, während, wo solche Konjugationen fehlten, niemals eine Exaltation, sondern stets optische Normalität konstatiert worden ist.

In neuester Zeit sind nun aber Beobachtungen an gewissen cyclischen Hexadienen zur Erörterung gekommen, bei welchen sich optische Exaltationen nicht ergeben hatten, obwohl die vorhandenen Äthenoidgruppen in diesen Fällen als aktuell konjugiert angenommen wurden.

Auwers²⁾, welcher vor kurzem auf dieses ausnahmsweise Verhalten einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe hingewiesen hat, machte bereits selbst auf die Umstände aufmerksam, die hier irreführen können, nämlich erstens die zweifelhafte Reinheit und Einheitlichkeit der Untersuchungsobjekte (Polymerisierbarkeit, Autoxydierbarkeit usw.), zweitens die bekannte Umlagerungsfähigkeit ungesättigter Ringgebilde. — Es unterliegt keinem Zweifel, daß gerade die über ungesättigte, cyclische Kohlenwasserstoffe in der Literatur vorliegenden spektrometrischen Beobachtungen der Revision sehr bedürftig sind, da diese Verbindungen so besonders schwer rein zu erhalten und so leicht veränderlich sind. Welchen Einfluß solche unvollkommene Einheitlichkeit des Untersuchungsobjekts auf die spektrometrischen Konstanten ausüben kann, zeigt wieder ein Beispiel aus der neuesten Zeit, welches so lehrreich ist, daß es hier Platz finden möge.

Die Konstitution des schon so vielfach bearbeiteten Terpinens scheint jetzt endlich festgestellt zu sein, und zwar durch den von Wallach³⁾ bewirkten Abbau. Dieser Forscher kommt zu dem Resultat (l. c., S. 304): »Die Terpen-Modifikation, aus welcher sich das

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **40**, 888 [1907].

²⁾ K. Auwers, diese Berichte **41**, 1828 [1908].

³⁾ O. Wallach, Ann. d. Chem. **362**, 293 ff. [1908].

Terpinennitrosit ableitet, ist nichts anderes als α -Terpinen = $\Delta^{1,3}$ -Bihydrocymol«:



Er sagt aber ferner (S. 297): »daß alles bisher dargestellte Terpinen als ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe zu betrachten ist.« Von einem solchen Terpinen hat Wallach jetzt wieder die Molrefraktion bestimmt und findet $M_D = 45.22$, während die Rechnung für $C_{10}H_{16} \sqrt[2]{2}$ den Wert 45.24 ergibt. Diesem Befunde fügt Wallach hinzu (S. 301): »Bemerkt zu werden verdient die Übereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Molekularrefraktion, obgleich das Präparat reichliche Mengen eines Kohlenwasserstoffs mit konjugierten Doppelbindungen enthält.«

Gleichzeitig mit Wallachs Untersuchung haben Harries und Majima¹⁾ synthetisch ein Terpen dargestellt, welches sie als $\Delta^{1,3}$ -Bihydrocymol ansprechen, und das sich in der Tat als identisch erwies mit dem das Terpinennitrosit liefernden Terpinen. Sie scheinen aber diesen Kohlenwasserstoff zum erstenmale hinreichend rein in Händen gehabt zu haben, und in diesem Zustande ergibt denn auch die Verbindung keineswegs einen Widerspruch gegen die Konjugationsregel, sondern eine vollkommene Bestätigung derselben. Den folgenden Wert M_D haben die Autoren selbst angegeben, die Werte M_α und $M_\gamma - M_\alpha$ habe ich aus ihren Bestimmungen (l. c., S. 2526) der Brechungsindices für H_α und H_γ berechnet:

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
gefunden	45.86	46.22	1.91
ber. für $C_{10}H_{16} \sqrt[2]{2}$	44.97	45.25	1.43
Exaltation	+ 0.89	+ 0.97	+ 0.48.

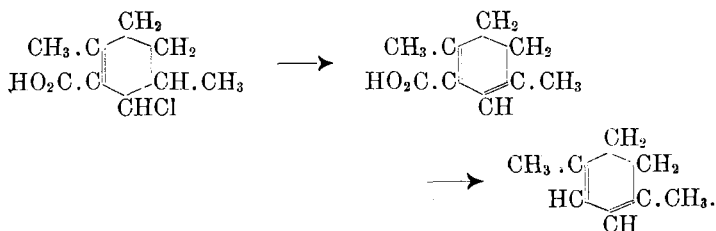
Auch im vorliegenden Falle zeigt sich wieder die Dispersion als hervorragend charakteristisch. Die Exaltation erreicht nämlich in Bezug auf die Konstante $M_\gamma - M_\alpha$ nicht weniger als 34 % des berechneten Wertes²⁾.

¹⁾ C. Harries und R. Majima, diese Berichte **41**, 2516 [1908].

²⁾ Die Exaltationen sind im vorliegenden Falle von derselben Größenordnung wie die bei den analog konstituierten Körpern: $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*m*-xylol und *symm.* $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-äthyl-*m*-xylol (Klages, diese Berichte **40**, 2362 [1907]) und $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*p*-xylol (Auwers, l. c. **41**, 1824, 1829 [1908]) beobachteten Exaltationen.

Die bekannte *Umlagerungsfähigkeit* der cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird zwar von Auwers ebenfalls als eine mögliche Ursache der bei einigen dieser Körper literaturgemäß scheinbar vorliegenden Abweichung von der Konjugationsregel angeführt; er scheint aber diesen Umstand für weniger häufig in Betracht kommend zu halten, während ich glaube, daß gerade diese Quellen des Irrtums sehr verbreitet und insbesondere bei den cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen noch nicht genügend beachtet worden sind.

Möglicherweise beruht auch der ganz besonders merkwürdige, von Auwers selbst studierte Fall der Carbonsäure des 1.4-Dimethyl-cyclo-hexadiens-(1.3) auf derartigen unerwarteten konstitutiven Komplikationen. Der Verlauf der fraglichen Umsetzungen wird folgendermaßen formuliert¹⁾.

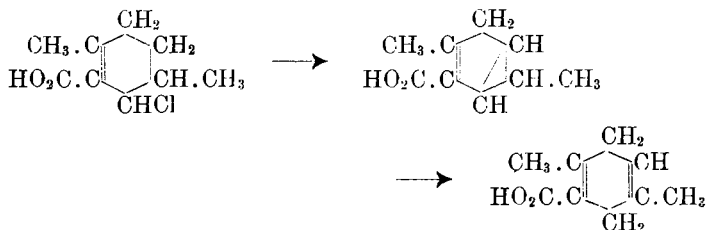


Die Konstitution des Endprodukts, des Kohlenwasserstoffs, ist durch Abbau einwandfrei festgestellt worden, und sie wurde bestätigt durch das optische Verhalten, nämlich durch die hier nach der Konjugationsregel zu erwartenden Exaltationen der Molrefraktion und -dispersion. Die Struktur des Zwischenproduktes wurde aber nicht durch Abbau nachgewiesen, sondern nur aus der Synthese gefolgert — und konnte durch die spektrometrischen Eigenschaften nicht bestätigt werden. Denn der Methylester der chlorfreien Säure ergab keinerlei Exaltation, sondern verhielt sich der Sättigungsformel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}'\text{O}''\overline{2}$ entsprechend optisch vollkommen normal.

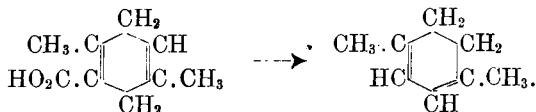
Nach allen bisherigen spektrochemischen Erfahrungen scheint es mir nun aber ganz undenkbar, daß eine Carbonsäure der angenommenen Struktur keine optischen Exaltationen geben sollte, *wenn der zugehörige, gleichartig konstituierte Kohlenwasserstoff sich, wie es tatsächlich der Fall ist, der Konjugationsregel entsprechend, als exaltierend erwiesen hat.* Ich halte es daher, obwohl Auwers vorläufig diese Ansicht nicht teilt, für möglich, daß die Anordnung der Äthenoidbindungen in der Säure eine andere ist, als in dem Kohlenwasserstoff. Man könnte z. B. annehmen, daß bei der Bildung der chlorfreien

¹⁾ K. Auwers und M. Hesseland, diese Berichte **41**, 1819 [1908].

Säure aus der chlorhaltigen intermediär ein bicyclisches System entsteht, unter Herstellung eines Trimethylen- oder Tetramethylenringes, und daß dieses instabile System sich dann spontan folgendermaßen umlagert:



Bei der schließlichen Abspaltung des Kohlendioxyds würde dann eine erneute Änderung in der Orientierung der Äthenoidbindungen eintreten können:



Eine derartige oder ähnliche Annahme würde das optisch normale Verhalten der Carbonsäure und die beobachteten Exaltationen bei dem hieraus erhaltenen Kohlenwasserstoff zu erklären geeignet sein. Hierbei möchte ich noch hinzufügen, daß analoge Umwandlungen, wie hier angedeutet, ja schon vielfach beobachtet worden sind, insbesondere auch Umlagerungen bei der Abspaltung von Kohlendioxyd aus Säuren. Ob die vorstehenden hypothetischen Anschauungen zutreffen oder nicht, muß die Zukunft lehren, jedenfalls halte ich es vorläufig für ausgeschlossen, daß der genannten Säure und dem aus derselben erhaltenen Kohlenwasserstoff die gleiche Konstitution zukommt. Der experimentellen Kunst von Auwers wird es hoffentlich bald gelingen, den wahren Grund der hier vorliegenden, sehr interessanten Erscheinungen aufzudecken.

Zum Schlusse muß hier noch eine Reihe von Beobachtungen erörtert werden, welche von Zelinsky und Gorsky¹⁾ vor kurzem veröffentlicht wurden, und welche ebenfalls der Konjugationsregel zu widersprechen scheinen. Die genannten Autoren haben eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen dargestellt, welche sie für Cyclohexadiene halten, und welche alle eine normale oder annähernd normale Molekularrefraktion M_D ergaben, obwohl bei allen diesen Körpern die Äthenoidbindungen als konjugiert angenommen wurden. Hierzu ist nun zu

¹⁾ N. Zelinsky und A. Gorsky, diese Berichte 41, 2479, 2630 [1908].

bemerken, daß die konstitutiven Schlußfolgerungen der erwähnten Forscher sich lediglich auf die Synthese der schließlich erhaltenen Kohlenwasserstoffe stützen, also auf die Prämisse der Unveränderlichkeit der Atomanordnung bei allen den mannigfaltigen Umsetzungen, denen die Ausgangsmaterialien ausgesetzt wurden. In keinem einzigen Falle ist die aus der Synthese deduzierte Konstitutionsformel durch Abbau oder auf anderweitigen, zuverlässigeren Wegen geprüft worden. Es wird nicht einmal nachgewiesen, ob hier wirklich Hexadiene vorliegen, und nicht etwa Körper ganz anderer Art. Da möchte ich denn doch an die Beobachtungen von Zelinsky und Gutt¹⁾ erinnern, daß bei der Abspaltung von Kohlendioxyd aus Hexamethylencarbonsäure keineswegs, wie ja a priori zu erwarten war, Hexamethylen entsteht; vielmehr geben diese Autoren an, daß je nach den Versuchsbedingungen Dihydro- und Tetrahydrobenzol, Dihydro-toluol und Methyl-pentamethylen gebildet werden. Wenn schon der so einfache Vorgang der Kohlendioxyd-Abspaltung aus einer Carbonsäure zu so tiefgreifenden Komplikationen führt, so wäre es gewiß nicht überraschend, wenn bei den zum Teil vielstufigen Synthesen, welche zu den vermeintlichen, konjugierte Äthenoidgruppen enthaltenden Hexadienen von Zelinsky und Gorsky geführt haben, mannigfaltige Atom- und Bindungsverschiebungen stattgefunden hätten. Übrigens geben diese Forscher (l. c., S. 2487) selbst die Möglichkeit zu, daß die von ihnen gewonnenen Kohlenwasserstoffe auch andere, nämlich bicyclische Struktur besitzen können, was sie aber nicht abhält, einige Zeilen tiefer zu sagen: »Auf Grund der von uns mitgeteilten Ergebnisse sind wir berechtigt anzunehmen, daß die einfachsten Cyclohexadiene, ungeachtet der in ihnen befindlichen konjugierten Doppelbindungen, keine optische Exaltation bemerken lassen.«

Meiner Ansicht nach sind Zelinsky und Gorsky zu einer solchen Schlußfolgerung gegenwärtig noch keineswegs berechtigt. Es liegt mir indessen fern, ihre Arbeit zu unterschätzen, ich halte dieselbe sogar für sehr beachtenswert; nicht aber schon wegen der bisherigen Resultate, sondern weil diese Untersuchungen zum Ausgangspunkte künftiger sehr wichtiger Ergebnisse werden könnten. Sollte es nämlich, was ja möglich ist, diesen Forschern gelingen, die Konstitution, welche sie ihren Kohlenwasserstoffen bisher lediglich auf Grund synthetischer Formulierungen zuschreiben, durch Abbau oder auf anderen einwandfreien Wegen sicher nachzuweisen, wie es in dieser fundamentalen Frage in jedem einzelnen Falle unbedingt erforderlich ist, dann würden unsere Anschauungen über den optischen

¹⁾ N. Zelinsky und J. Gutt, diese Berichte 11, 2074 [1908].

Einfluß von Konjugationen äthenoider Gruppen bei cyclischen Gebilden einer Revision bedürfen, und müßten auf eine erweiterte Grundlage gestellt werden. Vorläufig sehe ich aber hierzu noch keine zwingende Veranlassung, und in Anbetracht der gegenteiligen Ergebnisse anderer Forscher auch nicht einmal die Möglichkeit. Denn die Fortsetzung der Untersuchungen von Zelinsky und Gorsky könnte vielleicht auch ein von dem jetzigen ganz verschiedenes, wenn auch nicht weniger interessantes Resultat liefern: daß nämlich die fraglichen Hexadiene mit konjugierten Äthenoidbindungen in Wirklichkeit durchaus andere Körper sind; und es würde sich dann zeigen, daß auch bei den Versuchen zum Aufbau der einfachsten Cyclohexadiene die Synthesen ganz unerwartet verlaufen können, und nicht minder kompliziert, als bekanntlich manche künstlichen und auch die in der belebten Natur vor sich gehenden Synthesen zusammengesetzterer terpenartiger und verwandter Verbindungen.

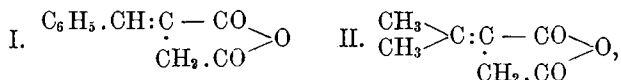
Heidelberg, im Oktober 1908.

582. Hans Stobbe: Farbreaktionen bei der Hydrolyse von Säureanhydriden.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1908.)

Schon seit mehreren Jahren habe ich beobachtet, daß bei der Hydrolyse einiger farbloser Säureanhydride zu den farblosen Salzen der zugehörigen Dicarbonsäuren intermediär gelbe und rote, ja selbst violette und blaue Färbungen auftreten. Bei Sichtung des allmählich gesammelten Tatsachenmaterials stellte sich nun heraus, daß diese auffälligen Erscheinungen nur ungesättigte und weiterhin auch nur Anhydride mit Arylresten zeigen. So gibt z. B. von den γ -substituierten Itaconsäureanhydriden das Phenylitaconsäureanhydrid (I) mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge eine vorübergehende Gelbfärbung, während, beim Dimethylitaconsäureanhydrid (II) keine Farb-



reaktion beobachtet werden konnte.

Hieraus folgt, daß die Salzbildung aus den farblosen Arylitaconsäureanhydriden keine einfache Reaktion ist, sondern vielmehr zer-