

2. aus den beiden Hauptbestandteilen: dem Lin.-Caryophyllen und
3. dem Terp.-Caryophyllen.

II. Diese aktiven Caryophyllene lassen sich leicht in einander überführen, wie es scheint, über die Nitrosite, Nitrosochloride usw.; sie liefern ferner ein und dasselbe Hydrochlorid vom Schmp. 69°, das seinerseits in ein *d*-Caryophyllen überführbar ist.

III. Die Ozonid-Spaltungsprodukte lassen sich in indifferente und saure Produkte trennen. Alle diese Spaltungsprodukte lassen sich überführen in Endprodukte, denen wahrscheinlich ein und derselbe trimethylierte Tetramethylen-Ring zugrunde liegt. Einige dieser Endprodukte lassen sich zu Dimethyl-bernsteinsäure oxydieren.

IV. Es unterliegt für uns keinem Zweifel, daß sich auch unter den Terpenen Individuen finden, die einen derartig konstituierten Trimethyl-tetramethylen-Ring aufweisen; Untersuchungen nach dieser Richtung hin sind im Gange.

V. Aus obigen ausführlichen experimentellen Untersuchungen geht hervor, daß die aktiven Caryophyllene keine Derivate des Naphthalins sind, so daß die von einem von uns ausgesprochene Ansicht, daß die meisten Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole Derivate der Terpene resp. verwandter Ringsysteme sind, eine neue Bestätigung findet.

Breslau, Technische Hochschule, den 4. Dezember 1911.

489. K. Auwers:

Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen.

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

In seiner soeben¹⁾ erschienenen Abhandlung: »Über die Spektrochemie von Nebervalenzen« hat mein Kollege und Mitarbeiter F. Eisenlohr neben interessanten und zutreffenden Darlegungen Ansichten geäußert, denen ich, wie Hrn. Eisenlohr bereits aus unseren gelegentlichen Unterhaltungen bekannt war, nicht zuzustimmen vermag, da sie m. E. experimentell nicht genügend begründet und mit anerkannten spektrochemischen Grundsätzen schwer vereinbar sind. Im Interesse der Sache, die wir beide in gemeinsamen wie in getrennten Arbeiten nach besten Kräften zu fördern bestrebt sind, kann ich es trotz naheliegender Bedenken nicht vermeiden, meine abweichenden Anschauungen, soweit sie Wesentliches betreffen, auch öffentlich kurz darzulegen und zu vertreten. Auch ist in dem Eisenloherschen Aufsatz — zweifellos ohne und wider Absicht des Verfassers —

¹⁾ B. 44, 3188 [1911].

die Vorarbeit, die Brühl auf dem dort behandelten Gebiete geleistet hat, nach meinem Dafürhalten nicht in ihrem vollen Werte gewürdigt worden; auch in dieser Beziehung möchte ich mir daher ein berichtigendes Wort gestatten.

1. Ich nehme den zweiten Punkt vorweg.

»In der Einleitung der Eisenlohrschen Arbeit (S. 3189) heißt es: »Auf die Tatsache, daß dem Chlor in den Säurechloriden ein etwas erhöhter Wert gegenüber dem Chlor in anderen Chloriden zukommt, hatte übrigens schon Brühl aufmerksam gemacht, ebenso wie ihm in der Gruppe von stickstoffhaltigen Körpern eine ganze Reihe von derartigen Erscheinungen aufgefallen war, ohne daß er jedoch diese hervorstechende Eigenschaft weiter verfolgt oder im Zusammenhang aufzuklären versucht hätte!«

Nach einigen Sätzen heißt es dann (S. 3190) weiter:

»Folgende Tatsachen haben sich im Laufe dieser (des Verfassers) Untersuchung¹⁾ herausgestellt:

I. Elemente, welche in mehreren Valenzstufen in Verbindung treten, rufen in konjugierter Stellung zu Doppelbindungen unter Umständen optische Exaltationen hervor. Als Träger dieser Eigenschaften sind offenbar die »Nebervalenzen« der nicht völlig abgesättigten Elemente anzusehen.«

Ich glaube nicht zu irren, wenn ich annehme, daß ein Leser, der mit der Entwicklung der Spektrochemie nicht genauer vertraut ist, aus diesen Sätzen den Eindruck erhalten wird, Brühl habe zwar jene Anomalien zuerst beobachtet, vielleicht auch in dem einen oder anderen Fall an den Einfluß der Konjugation gedacht²⁾, der allgemeine Grund dieser Erscheinungen sei ihm aber nicht klar geworden, sondern erst von Eisenlohr in der Wirkung konjugierter Nebervalenzen erkannt worden.

Das Gegenteil geht jedoch aus den Brühlschen Abhandlungen mit voller Deutlichkeit hervor. Brühl, der bekanntlich als einer der ersten für die Vierwertigkeit des Sauerstoffs eintrat — vergl. seine Arbeiten über die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds und die Natur des Wassers — hat schon vor 20 Jahren das Hydroxyl und nicht viel später stickstoffhaltige Reste, wie die Aminogruppe, als ungesättigte Radikale aufgefaßt. Diese Anschauung kehrt in seinen Arbeiten immer wieder, und zwar nicht nur in den spektrochemischen. Ein Beispiel genüge! In einer Abhandlung über die Rolle der Medien im Lösungsvorgange schreibt er³⁾: »Als den Sitz der ionisierenden und tautomerisierenden Kraft der Medien betrachte ich die supplementären oder residualen Affinitäten gewisser Atome, also insbesondere der Sauer-

¹⁾ Im Original sind diese Worte nicht gesperrt.

²⁾ Vergl. das auf S. 3194 über den Aminocrotonsäureester Gesagte.

³⁾ Ph. Ch. **30**, 41 [1899].

stoffatome, namentlich in der Hydroxylgruppe, ferner der dreiwertigen Stickstoffatome usw.*

Ebenso früh hat aber Brühl auch erkannt, daß die Nachbarschaft — der Ausdruck »Konjugation« war damals noch nicht eingeführt — derartiger Gruppen mit einem Phenyl oder einem anderen ungesättigten Radikal in der Regel optische Exaltationen bewirke¹⁾. Und ganz allgemein führte er schon damals die Mannigfaltigkeit der spektrochemischen Erscheinungen in letzter Linie darauf zurück, daß bei der Bindung der Elemente, namentlich der mehrwertigen, unter einander der Verbrauch an Valenz je nach den Umständen verschieden sei²⁾.

Diese älteren Arbeiten sind naturgemäß nicht allgemein bekannt. Aber auch in seiner zusammenfassenden und abschließenden Arbeit: »Die optischen Wirkungen aneinander stoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen«³⁾ hat Brühl in nicht mißzuverstehender Weise dargelegt, daß die Konjugation einer Doppelbindung mit einem Hydroxyl oder einer Aminogruppe ebenso gut die allgemeine Ursache optischer Exaltationen sein kann, wie die Konjugation von Doppelbindungen unter einander. »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.«, schreibt Brühl und stellt diese Radikale in ihrer Wirkung neben Atomgruppen wie C:C, C:O, C:N, NO, NO₂ usw.⁴⁾.

Es unterliegt daher m. E. keinem Zweifel, daß die von Hrn. Eisenlohr in dem oben angeführten Satz I zusammengefaßte Regel Brühl nicht nur bekannt war, sondern auch bereits von ihm ausgesprochen worden ist, wenn auch Hrn. Eisenlohr das Verdienst bleibt, ihr eine knappere und daher eindringlichere Fassung gegeben zu haben. Wenn Hr. Eisenlohr auf dieser Grundlage weiterbaut und unter Benutzung der von uns gefundenen Regeln die Spektrochemie des Stickstoffs zu vereinfachen sucht, so ist dies ein dankenswertes Unternehmen, das wertvolle Ergebnisse verspricht, falls es mit der nötigen Vorsicht durchgeführt wird.

2. Was meine sachlichen Einwände gegen die Eisenlohorsche Arbeit betrifft, so will ich hier nicht auf Einzelheiten eingehen, sondern nur den wichtigsten Punkt besprechen, in dem ich grundsätzlichen Widerspruch erheben muß.

¹⁾ Vergl. z. B. J. pr. [2] 50, 176 [1894]; Ph. Ch. 16, 237, 506 f. [1895].

²⁾ Ph. Ch. 7, 30 f. [1891].

³⁾ B. 40, 878, 1153 [1907].

⁴⁾ Vergl. besonders S. 889, 890, 891, 895, 896, 898, 1161.

Hr. Eisenlohr bemüht sich nachzuweisen, daß eine Konjugation von Doppelbindungen mit Nebenvalenzen in optischer Beziehung nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ etwas anderes sei wie ein konjugiertes System von Doppelbindungen allein. Namentlich soll dies bei gekreuzten Systemen der Fall sein, denn in diesen sollen Nebenvalenzen in direktem Gegensatz zur gewöhnlichen Wirkung ungesättigter Affinitäten jeglicher Art nicht erhöhend, sondern erniedrigend auf die optischen Konstanten einwirken.

Diese überraschende Ansicht ist m. E. geeignet, auf dem schon an sich nicht ganz leicht zu übersehenden Gebiet der Spektrochemie Verwirrung hervorzurufen, zumal sie zu sehr bedenklichen Schlußfolgerungen verwertet wird. Es ist daher erforderlich, ihre experimentelle Grundlage näher zu prüfen.

a) Eine »Sondererscheinung« soll es sein, daß »mehrfache Störung eine Konjugation aus Doppelbindungen und Nebenvalenzen bis zur absoluten Depression beeinflussen kann.« Als Beispiele werden die optischen Konstanten einer größeren Zahl stickstoffhaltiger Verbindungen entsprechender Konstitution angeführt, deren Vergleich ergibt, daß die geringen Exaltationen der Stammkörper durch Anhäufung von Substituenten in Depressionen von etwa gleichem Betrage verwandelt werden, oder daß bei optisch-normalen Stammsubstanzen durch dieselben Faktoren geringe Depressionen hervorgerufen werden.

Nun haben Eisenlohr und ich in unseren gemeinsamen Arbeiten eine ganze Reihe von Beispielen dafür erbracht, daß Verbindungen mit einfach oder mehrfach konjugierten Doppelbindungen statt der zu erwartenden hohen optischen Exaltationen vermutlich deswegen verhältnismäßig niedrige aufweisen, weil in ihren Molekülen eine *gem.*-Dialkylgruppe vorkommt. Es erscheint daher nicht wunderbar, daß in Fällen, wo schon die Exaltationen der Stammsubstanzen recht niedrig sind oder überhaupt fehlen, der gleiche Einfluß zur absoluten Depression führt.

Überdies ist die optische Depression keineswegs auf die von Eisenlohr besprochenen Körper und die von ihm damit in Zusammenhang gebrachten heterocyclischen Systeme beschränkt, sondern sie kommt bei Körpern verschiedenster Art vor. Gerade in jüngster Zeit habe ich gemeinsam mit Hrn. E. Lange bei einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit bereits 10—12 cyclische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone gesättigter und ungesättigter Natur erhalten, die optische Depressionen von der gleichen Größenordnung wie jene stickstoffhaltigen Körper aufweisen. Schon früher ist von anderen Forschern die gleiche Erscheinung u. a. beim Tetrahydro-benzol und beim Diäthyl-acetessigester festgestellt worden. Was die

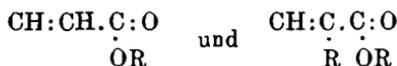
Ursache dieser bei so verschiedenartigen Substanzen auftretenden Anomalie ist, läßt sich zurzeit noch nicht sicher erkennen. Auf jeden Fall ist aber die optische Depression nichts, was als spezifisch für Konjugationen von Doppelbindungen und Nebenvalenzen bezeichnet werden könnte.

b) Seine Ansicht, daß Nebenvalenzen als Bestandteil einer gekreuzten Konjugation optisch deprimierend wirken, stützt Hr. Eisenlohr hauptsächlich auf das Verhalten der α -Chlor-crotonsäureester. Er findet bei zwei Vertretern dieser Körpergruppe, daß durch den Zutritt der Nebenvalenzen des Chlors zu dem einfach konjugierten System $\text{CH}:\text{CH}:\overset{\cdot}{\text{C}}:\overset{\cdot}{\text{O}}$ der Refraktionsüberschuß um 75 %

OR

und der Dispersionsüberschuß um etwa 50 % herabgedrückt werde.

Hier ist zunächst die angestellte Berechnung nicht einwandfrei. Es scheinen ihr nämlich die in der Tabelle IV der Eisenloherschen Arbeit zusammengestellten Zahlen zugrunde gelegt zu sein; die dort für die Systeme



angeführten, von Eisenlohr und mir¹⁾ stammenden Werte sind aber von uns ausdrücklich als »noch sehr unsicher« bezeichnet worden. Vergleicht man die spektrochemischen Konstanten der α -Chlor-crotonsäureester direkt mit denen der Stammsubstanzen, der Crotonsäureester, so findet man nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen, daß der Eintritt von Chlor nur die Exaltation des Brechungsvermögens schwächt, die des Zerstreungsvermögens aber unverändert läßt. Auch dieser Vergleich ist jedoch unsicher, da das optische Verhalten der Crotonsäureester gleichfalls der Nachprüfung bedarf. Jedenfalls genügt das experimentelle Material weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht, um den weitgehenden Schluß allgemeiner Natur zu rechtfertigen, der daraus gezogen wird.

Abgesehen davon erscheint mir aber Hrn. Eisenlohers ganze Betrachtungsweise irrtümlich. Die Möglichkeit, daß in jenen Substanzen das Chloratom an sich die Rolle eines störenden Substituenten spielen könne, wird von ihm ausdrücklich in Abrede gestellt; vielmehr sollen nach ihm nur die Nebenvalenzen als Bestandteil einer gekreuzten Konjugation die Depressionen hervorrufen. Nun ist aber aus chemischen, und namentlich stereochemischen Untersuchungen zur Genüge bekannt, daß Halogenatome eine ähnliche Wir-

¹⁾ J. pr. [2] 84, 29 [1911].

kung ausüben können wie etwa Alkyle. Man denke z. B. nur an das Estergesetz von V. Meyer, an die Oxim-Bildung substituierter Chinone usw. Es ist daher zum mindesten nicht ausgeschlossen, nach meiner Meinung sogar wahrscheinlich, daß sich Halogenatome auch in spektrochemischer Beziehung nicht indifferent, sondern ähnlich wie andere Substituenten verhalten werden.

Wie weit dies zutrifft, bleibt noch zu ermitteln. Im vorliegenden Falle läßt sich nichts Bestimmtes sagen, da die Ester der Angelica- und Tiglinsäure, die nach der eben dargelegten Ansicht passende Vergleichssubstanzen für die α -Chlor-crotonsäureester wären, optisch noch nicht bearbeitet worden sind. Dagegen habe ich schon vor längerer Zeit gemeinsam mit Hrn. W. Murawski¹⁾ das α -Chlorstyrol untersucht und gefunden, daß es in seinem spektrochemischen Verhalten einem α -Alkylstyrol sehr ähnelt.

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_T - \Sigma_a$
β -Alkylstyrole . . .	+ 1.10	+ 1.15	+ 45 % ²⁾
α -Alkylstyrole . . .	+ 0.65	+ 0.70	+ 30 » ²⁾
α -Chlorstyrol . . .	+ 0.53	+ 0.58	+ 35 » ²⁾

Hier wirkt also das Chlor als störender Substituent ebenso wie irgend ein Alkyl; von einem besonderen deprimierenden Einfluß, der durch die Nebenvalenzen des Chlors hervorgerufen würde, ist nichts zu merken.

c) Schließlich führt Hr. Eisenlohr auch das optische Verhalten von Säuren und Estern zugunsten seiner Theorie an: »In jeder konjugierten Säure und in deren Ester liegt ebenfalls ein derartig gekreuzt konjugiertes System in der Carboxyl- bzw. Alkoxy-Gruppe



vor. Darauf ist es auch zurückzuführen, wenn in den genannten früheren spektrochemischen Arbeiten (von E. und mir) diese beiden Gruppen als besonders stark störende Substituenten hervorgehoben wurden.«

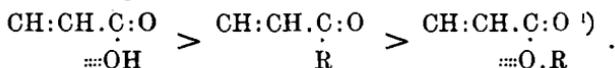
Diese Sätze sind nicht ganz klar, denn Eisenlohr und ich⁴⁾ haben seinerzeit darauf hingewiesen, daß eine Alkoxy-Gruppe die exaltierende Wirkung einer Konjugation kräftiger herabsetze als ein Hydroxyl oder Alkyl. In Wirklichkeit spricht m. E. gerade die Gegenüberstellung von Säuren und Estern nicht für, sondern gegen die Eisenlohorsche Ansicht von der deprimierenden Wirkung konju-

¹⁾ Vergl. Inaug.-Diss., Greifswald 1911. ²⁾ Normalwerte.

³⁾ Mittelwerte aus den gut übereinstimmenden Beobachtungen aus zwei verschiedenen Präparaten.

⁴⁾ B. 43, 814 ff. [1910].

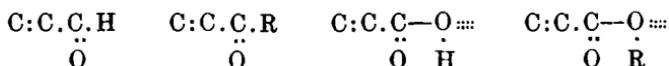
gierter Nebenvalenzen, denn nur die Ester haben geringere, die freien Säuren aber stärkere optische Exaltationen als die Ketone, mit denen man sie vergleichen muß:



Im Gegensatz zu Hrn. Eisenlohr bin ich der Ansicht, daß alle von ihm besprochenen Erscheinungen, soweit sie überhaupt bereits experimentell begründet sind, völlig verständlich sind, ohne daß man den Nebenvalenzen eine spektrochemische Wirksamkeit zuschreiben müßte, die dem Wesen nach verschieden wäre von der Wirkung gewöhnlicher Doppelbindungen. Wie in früheren Arbeiten auseinandergesetzt wurde, hängt der optische Effekt, der mit der Umwandlung einer einfachen Konjugation in eine gekreuzte verbunden ist, von zwei Faktoren ab: von der Depression, die der neue Substituent durch die Störung der Konjugation bewirkt, und von der Exaltation, die die neue Doppelbindung hervorruft. Je nach dem Stärkeverhältnis der beiden Faktoren wird eine Verminderung oder eine Erhöhung der ursprünglichen Exaltation oder keins von beiden eintreten. Was im einzelnen der Fall sein wird, läßt sich schon jetzt mitunter aus dem Bau des Moleküls voraussagen, doch soll darauf hier nicht näher eingegangen werden.

Genau das Gleiche gilt nun für eine gekreuzte Konjugation mit Nebenvalenzen. Tritt in ein konjugiertes System ein Chloratom oder ein Hydroxyl oder ein Alkoxyl, so wirkt es in erster Linie als störender Substituent, doch kann dieser Einfluß mehr oder weniger durch die entgegengesetzte Wirkung der hinzugekommenen Nebenvalenzen kompensiert werden. Da jedoch im allgemeinen Nebenvalenzen die spektrochemischen Konstanten weniger erhöhen als Doppelbindungen, so wird die Bildung einer gekreuzten Konjugation, die durch Zutritt eines Elementes oder Radikals mit Nebenvalenzen zustande kommt, eher mit einer Schwächung des Brechungs- oder Zerstreuungsvermögens verbunden sein, als dies bei einem gewöhnlichen gekreuzten System der Fall ist. So erklären sich z. B. die geringeren optischen Anomalien bei den α -Chlor-crotonsäureestern.

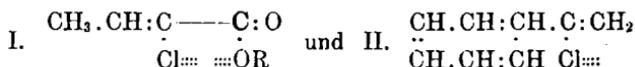
Ebenso versteht man auf Grund dieser Betrachtungen, daß die Säuren stärker, ihre Ester aber schwächer exaltiert sind als analog gebaute Ketone:



¹⁾ Vergl. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 177 [1910]; 84, 29 [1911].

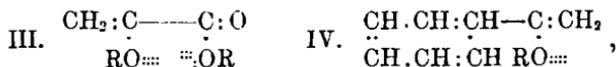
Alle drei Körpergruppen haben geringere Exaltationen als die Aldehyde, deren Konjugation ungestört ist. Das Radikal R der Ketone ruft eine gewisse Erniedrigung hervor; das Hydroxyl eine geringere, da die kompensierende Wirkung der Nebenvalezen ungestört zur Geltung kommt. Bei den Estern schiebt sich dagegen zwischen die Nebenvalezen und die ursprüngliche Konjugation noch ein weiterer störender Substituent ein; dadurch wird die Kompensation geschwächt, und die Exaltationen sinken unter die der Ketone.

Etwas verwickelter werden die Verhältnisse dadurch, daß unter Umständen tatsächlich durch Anhäufung freier Valenzen oder Doppelbindungen die optischen Exaltationen nicht gesteigert, sondern ganz oder annähernd aufgehoben werden können, indem das zustande kommt, was von Brühl als ein »neutral konjugiertes« System bezeichnet worden ist. Der Typus derartiger Verbindungen sind bekanntlich die Benzol-Derivate. Überträgt man diese Anschauung auf das Gebiet der Substanzen mit Nebenvalezen, so könnte man vielleicht das spektrochemische Verhalten beispielsweise der α -Chlorcrotonsäureester auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen. Ein Vergleich der beiden Formeln



zeigt, daß in den Molekülen der ersten Art eine gewisse Absättigung der Nebenvalezen unter sich möglich ist, im α -Chlorstyrol dagegen nicht. Dies könnte verständlich machen, warum im ersten Fall das Chloratom möglicherweise stärker optisch deprimierend wirkt als im zweiten.

Ganz ähnliche Unterschiede finden sich bei den Verbindungen vom Typus III und IV:



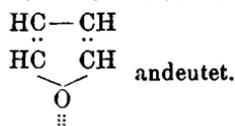
denn die Substanzen vom Schema III sind optisch fast normal, während die α -Alkoxystyrole in ihrem spektrochemischen Verhalten ungefähr den α -Alkylstyrolen gleichen¹⁾.

Ob und wieweit derartige Betrachtungen, die zur Erklärung der Erscheinungen vorläufig keineswegs nötig sind, den Tatsachen entsprechen, wird sich erst beurteilen lassen, wenn ein erheblich größeres Zahlenmaterial vorliegt. Hier sollte nur gezeigt werden, daß jedenfalls auch in dieser Hinsicht kein wesentlicher Unterschied in der spektrochemischen Wirkung von Doppelbindungen und von Neben-

¹⁾ Anwers, B. 44, 3516 ff. [1911].

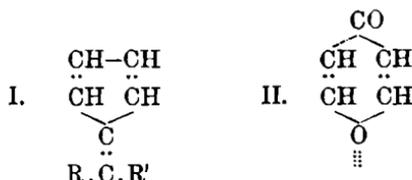
valenzen gemacht zu werden braucht. Bemerkt sei übrigens, daß bereits Brühl¹⁾ gelegentlich den Gedanken geäußert hat, es könne ein teilweiser Ausgleich der supplementären Affinitäten von Sauerstoffatomen stattfinden, der an die neutrale Konjugation der Äthenoid-Bindungen innerhalb des Benzolringes erinnere.

3. Ganz besonders bedenklich erscheint mir die Nutzenanwendung, die Hr. Eisenlohr von seiner Theorie der spektrochemischen Wirkung von Nebenvalenzen — allerdings nur vermutungsweise — zur Erklärung der optischen Depression gewisser heterocyclischer Verbindungen macht. Unter Bezugnahme auf das Beispiel der α -Chlor-crotonsäureester nimmt er nämlich an, daß die optische Depression des Furans, Thiophens und Pyrrols hervorgerufen werde durch das gekreuzte System der beiden Doppelbindungen und der Nebenvalenzen des fremden Atoms, wie es z. B. die Formel



Dieser Vergleich ist meines Erachtens schon aus formalen Gründen unzutreffend. In den bisher betrachteten Beispielen befinden sich die Nebenvalenzen an einem Element oder Radikal, das als störender Substituent — Cl, OH, OR — in eine Konjugation eingetreten ist, und der optische Effekt läßt sich, wie gezeigt, als die Resultante von Störung und exaltierender Wirkung deuten. Im Falle des Furans usw. fehlt dagegen ein störender Substituent; hier müßten also die hinzugetretenen Nebenvalenzen für sich allein die normalerweise zu erwartende Exaltation in ihr Gegenteil verkehren.

Wäre diese Auffassung richtig, so würden sich hier allerdings die Nebenvalenzen in ihrer optischen Wirkung grundverschieden von den gewöhnlichen Doppelbindungen verhalten, da z. B. die ähnlich gebauten Fulvene (I) sehr kräftige Exaltationen besitzen²⁾. Dann



müßten aber auch andere cyclische Verbindungen mit der gleichen Atomgruppierung die Erscheinung der optischen Depression zeigen,

¹⁾ B. 40, 897 [1907].

²⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 53 [1911].

beispielsweise das Pyron (II). Nun berechnen sich aber aus den Brühlschen¹⁾ Messungen an diesem Körper folgende Werte:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_4O''O'\bar{\bar{V}}$	23.63	23.81	0.56	0.89
Gef.	24.47	24.69	0.75	1.20
EM	+ 0.84	+ 0.88	+ 0.19	+ 0.31
EΣ	+ 0.87	+ 0.92	+ 34%	+ 35%

Das Pyron weist also optische Exaltationen auf, und zwar ungefähr in der Höhe, wie sie Ketone, die man vom spektrochemischen Standpunkte aus etwa mit ihm vergleichen könnte, besitzen²⁾. Der von Eisenlohr vermutete Einfluß der Nebenvalenzen des Ringsauerstoffs besteht also in Wirklichkeit nicht.

Gegen den Eisenlohrschen Erklärungsversuch sprechen auch rein chemische Gründe. Wären in den Molekülen jener heterocyclischen Verbindungen wirklich freie Valenzen oder Nebenvalenzen vorhanden, wie sie in den Eisenlohrschen Formeln angedeutet sind, so wäre zu erwarten, daß sie sich auch chemisch betätigen. Dies ist bekanntlich nicht der Fall, und gerade dieser Umstand hat seinerzeit u. a. auch zur Aufstellung von Formeln mit zentrischen Valenzen für diese Körper geführt. Es sollte dadurch zum Ausdruck gebracht werden, daß diese Substanzen aromatischen Charakter besitzen, d. h. daß sie durch eine besondere Art der Bindungsverhältnisse den Benzol-Derivaten nahe stehen.

Diese oder ähnliche Vorstellungen erklären nach meinem Dafürhalten auch das spektrochemische Verhalten dieser Körper am besten, soweit in diesen Dingen eine »Erklärung« zurzeit überhaupt möglich ist. In den Benzol-Derivaten bringen es bekanntlich die ihnen eigentümlichen Symmetrieverhältnisse mit sich, daß sich die konjugierten Doppelbindungen in ihrer optischen Wirkung — und nicht nur in dieser — »neutralisieren«. Daher treffen die Regeln, die aus den Beobachtungen an acyclischen und hydroaromatischen Verbindungen abgeleitet worden sind, auf jene Substanzen nicht in vollem Umfange zu. Furan, Thiophen, Pyrrol und ihre Derivate stehen den Körpern der Benzol-Reihe zwar nahe, weisen aber daneben auch charakteristische Unterschiede auf. Auch sie stellen Gebilde dar, in denen irgendeine Art Neutralisation der Doppelbindungen und supplementären oder Nebenvalenzen herrscht, aber der Grad dieser Neutralisation ist ein anderer wie in den Benzol-Derivaten, und dementsprechend besitzen sie ihren

¹⁾ B. 24, 2450 [1891].

²⁾ Vergl. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 74, 75 [1911].

eigenen spektrochemischen Charakter, den man mit Analogien, die man von Körpern der Fettreihe herholt, nicht erklären kann. Die »Depressionen« jener heterocyclischen Verbindungen haben nur darin ihren Grund, daß man ihren Doppelbindungen und den an der Ringbildung betätigten fremden Elementen die gleichen Atomrefraktionen beilegt wie in aliphatischen Substanzen, d. h. dem eigentümlichen »aromatischen« Charakter dieser Verbindungen nicht Rechnung trägt.

In diesem Zusammenhang erscheint auch die von Eisenlohr als merkwürdig hervorgehobene Tatsache, daß störende Substituenten die Depression beispielsweise der Furan-Derivate vermindern, verständlich, ohne daß man mit ihm »ganz besondere Beziehungen zwischen den Äthylen-Bindungen und Nebervalenzen« anzunehmen brauchte. Jedes eintretende Methyl oder Oxymethyl, um bei den von Eisenlohr gewählten Beispielen zu bleiben, stört das in der Stammsubstanz herrschende Gleichgewicht mehr oder minder, und infolgedessen wird ein Teil der zuvor »neutralisierten« Affinität zu optischer Betätigung frei, d. h. die refraktometrischen Konstanten werden verhältnismäßig steigen.

Besonders deutlich wird dies, wenn man solche Verbindungen betrachtet, in denen das Gleichgewicht des heterocyclischen Systems durch einen wirksameren Substituenten stärker gestört ist, z. B. die Brenzschleimsäure und ihre Ester. Diese Säure steht bekanntlich ihrer chemischen Natur nach den ungesättigten aliphatischen Säuren näher als etwa der Benzoesäure. Dem entspricht auch das spektrochemische Verhalten ihrer Ester, das von Gennari¹⁾ genauer untersucht worden ist.

Aus den Beobachtungen dieses Forschers ergeben sich nämlich für die spezifischen Exaltationen jener Ester Werte, die für die Refraktion mit den von Eisenlohr und mir²⁾ am β, δ -Dimethyl-sorbinsäure-äthylester gefundenen vortrefflich übereinstimmen; nur die Dispersionswerte zeigen, wie dies oft auch bei Angehörigen ein und derselben Körpergruppe vorkommt, größere Abweichungen. Jene Substanz bildet insofern ein Vergleichsobjekt, weil sie, wie die Brenzschleimsäureester, in ihrem Molekül eine zweifach zentral und einmal seitlich gestörte gehäufte Konjugation enthält:



Es mag genügen, zum Beweise des Gesagten hier die Konstanten des Brenzschleimsäure-methylesters, die zur Kontrolle nochmals be-

¹⁾ G. **24**, I, 253 [1894].

²⁾ J. pr. [2] **84**, 93 [1911].

stimmt wurden, mit denen der aliphatischen Substanz zusammenzustellen.

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
β, δ -Dimethyl-sorbinsäure- äthylester	+ 0.58	+ 0.62	+ 29 %	+ 34 %
Brenzschleimsäure- methylester	{ I ¹⁾ + 0.50	+ 0.54	+ 44 %	+ 49 %
	{ II ²⁾ + 0.61	+ 0.66	+ 42 %	+ 46 %

Da Hr. Eisenlohr mit der optischen Untersuchung von Benzol-Derivaten beschäftigt ist, will ich vorläufig nicht weiter auf die Spektrochemie der verschiedenen Arten aromatischer Substanzen eingehen und möchte nur zum Schluß noch mit einem Wort die soeben erschienenen Mitteilungen von Willstätter und Waser³⁾ über das Cyclo-octatetraen berühren.

Die Beobachtungen dieser Forscher sind nicht nur strukturtheoretisch, sondern auch spektrochemisch von höchstem Interesse, denn wenn die in Aussicht gestellte und hoffentlich in nicht zu langer Zeit erfolgende Nachprüfung bestätigt, daß der reine und unpolymersierte Kohlenwasserstoff

$$\begin{array}{c} \text{CH:CH.CH:CH} \\ \text{CH:CH.CH:CH} \end{array}$$

optisch-normal ist, so würde

damit ein sehr bemerkenswerter neuer Typus der »neutralen Konjugation« festgestellt sein. Denn die Neutralisation würde sich in diesem Falle, im Gegensatz zu den Benzol-Derivaten, nur auf das optische, nicht auf das chemische Verhalten beziehen. Die Schwierigkeit, die darin liegt, daß nach Willstätters Darlegungen derselbe optische Effekt in dem einen Falle durch zentrische Valenzen, im anderen durch die ringförmige Anordnung abwechselnder einfacher und doppelter Bindungen bewirkt werden würde, soll einstweilen nicht näher erörtert werden. Von praktischer Bedeutung ist, daß die Eigenschaften jenes interessanten Kohlenwasserstoffs, auch auf andere Beobachtungen an cyclischen Verbindungen neues Licht zu werfen versprechen.

¹⁾ Berechnet aus Gennaris Beobachtungen.

²⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. A. Boennecke an einem frisch dargestellten Präparat.

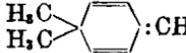
Sdp. = 168°. — $d_4^{20.8} = 1.1682$. — $n_{\alpha} = 1.47998$, $n_D = 1.48468$, $n_{\beta} = 1.49683$, $n_{\gamma} = 1.50771$ bei 20.8°.

	M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_8H_8O''O_2^{\frac{1}{2}}$	29.87	30.07	0.74	1.03
Gef.	30.64	30.90	0.91	1.50
EM	+ 0.77	+ 0.83	+ 0.27	+ 0.47

³⁾ B. 44, 3423 [1911].

Eisenlohr und ich haben wiederholt darauf hingewiesen, daß mehrfach ungesättigte Körper mit ringförmigem Molekül, z. B. Eucarvon und Tropiliden, auffallend niedrige spektrochemische Konstanten besitzen. Ein weiteres Beispiel ist das kürzlich von Rupe und Kerkovius¹⁾ beschriebene Tetramethyl-cyclo-heptatrien, dem sich jetzt das Cyclo-octatrien von Willstätter und Waser anreihet. Es hat sich uns schon früher mitunter der Gedanke aufgedrängt, daß allgemein eine Anhäufung konjugierter Doppelbindungen in einem Ringe, auch wenn es sich nicht um »aromatische« Verbindungen handelt, spektrochemisch nicht die gleiche starke Wirkung hervorruft, wie in rein aliphatischen oder gemischten Verbindungen, doch äußerten wir dies nicht, weil teils die Beschaffenheit der untersuchten Substanzen zweifelhaft erschien, teils andere Möglichkeiten der Erklärung vorlagen. Auch jetzt besteht das Bedenken weiter, daß in dem einen oder anderen Falle auffallend niedrige spektrochemische Konstanten nur deshalb beobachtet wurden, weil die betreffenden Präparate bereits partiell polymerisiert oder oxydiert waren, wie es beispielsweise bis jetzt noch nicht gelungen ist, das Cyclopentadien in monomerem Zustande zu untersuchen. Da sich jedoch die Beobachtungen über unerwartet niedriges Brechungs- und Zerstreuungsvermögen cyclischer Polyene mehren, während bei anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Anwendung der nötigen Vorsichtsmaßregeln trotz gleicher technischer Schwierigkeiten Exaltationen von der üblichen Höhe festgestellt werden konnten, gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß tatsächlich konjugierte Doppelbindungen in einem Ringe, auch wenn sie nicht so symmetrisch verteilt sind wie im Benzol und dem Cyclo-octotetraen, infolge partieller Kompensation nicht oder nicht immer ihre volle spektrochemische Wirkung entfalten. Ob dies etwa auch auf acyclische Substanzen bei besonderer Gestaltung ihrer Kette zutreffen kann, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

Ein derartiger Ausgleich eines Teils der freien Affinität findet dagegen nach den bisherigen Beobachtungen nicht, oder jedenfalls nicht in gleichem Maße statt, sobald nicht sämtliche Doppelbindungen im Ringe liegen, sondern eine von ihnen sich konjugiert in exocyclischer oder semicyclischer Lage befindet. Gute Beispiele hierfür sind einerseits die Styrole, andererseits die Fulvene und Semibenzol-Derivate, namentlich das kürzlich dargestellte

1.1-Dimethyl-4-methen-cyclohexadien-2.5²⁾, :CH₂, das sehr hohe optische Exaltationen besitzt.

¹⁾ B. 44, 2702 [1911]. ²⁾ Auwers und Müller, B. 44, 1595 [1911].

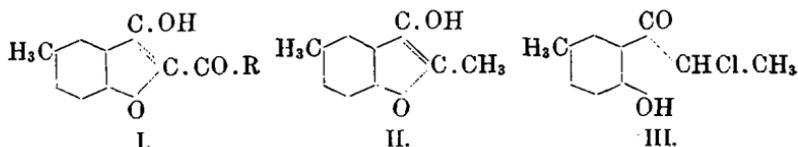
Darüber, daß das eingehende Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften ungesättigter Verbindungen aller Art eine Weiterentwicklung unserer struktur- und valenz-theoretischen Anschauungen verspricht, besteht wohl keine Meinungsverschiedenheit. Leider wird diese Aufgabe durch die Schwierigkeit der Darstellung geeigneter Körper in genügend reinem Zustand sehr erschwert. Es ist daher mit Freude zu begrüßen, daß in den letzten Jahren häufiger als früher kostbare Präparate von ihren Entdeckern oder Bearbeitern nicht nur chemisch, sondern auch optisch genauer untersucht worden sind, und ich möchte die Hoffnung aussprechen, daß dies immer mehr zur Regel werden wird. Denn nur auf dem Boden genügend zahlreicher und sorgfältiger Versuche ist eine gedeihliche Entwicklung der Spektrochemie möglich, deren Ergebnisse auch der allgemeinen Chemie zugute kommen werden.

Greifswald, Chemisches Institut.

490. K. Auwers: Über eine einfache Bildungsweise von Oxy-hydrindonen.

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

Bei der weiteren Untersuchung der vor einiger Zeit¹⁾ beschriebenen 1-Acyl-Derivate des 4-Methyl-2-oxy-cumarons (I) erwies es sich



als notwendig, 1-Alkyl-Derivate von 2-Oxy-cumaronen, beispielsweise die Verbindung II, herzustellen. Diese Substanz läßt sich ohne Schwierigkeit gewinnen, wenn man den von K. Müller und mir²⁾ seinerzeit für die Synthese des 4-Methyl-cumaron-2 (4-Methyl-2-oxy-cumaron) eingeschlagenen Weg benutzt, d. h. in diesem Falle zunächst *p*-Kresol-methyläther mit α -Brom(chlor)-propionyl-bromid (chlorid) in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert und dann das entstandene Oxyketon III mit Alkali oder Natriumacetat behandelt. Darüber soll in anderem Zusammenhange später berichtet werden.

¹⁾ B. 43, 2192 [1910].

²⁾ B. 41, 4236 [1908].