

das Distearin keines. Es ist wohl anzunehmen, daß sich Ester und Glycerin primär zu Monostearin umestern, dieses löst sich im Ester und reagiert mit ihm weiter zu Distearin; auch das Distearin ist im Ester (d. h. Äthyl- bzw. Isoamylester) löslich und kann sich mit diesem (wenn, wie bei den ersten Versuchen, kein genügender Glycerin-Überschuß vorhanden ist) zu Tristearin umestern. Bei Gegenwart genügender Glycerin-Mengen wird aber die Umesterung wieder gleichsam rückläufig, denn das Glycerin reagiert mit dem Distearin unter Bildung von Monostearin. Selbstverständlich werden alle diese Reaktionen nicht nur nacheinander, sondern zum großen Teil auch nebeneinander verlaufen. Die Umesterung eines Alkylesters mit viel Glycerin, die scheinbar einfach Monoglycerid und den freien Alkohol gibt, ist de facto eine komplizierte Folge von vielen Umesterungen. Aus dem beim ersten Versuch erhaltenen Glycerid-Gemisch konnte durch fraktionierte Krystallisation Tristearin, Distearin und Monostearin abgeschieden werden. Die weitere Untersuchung der Produkte wird gelegentlich wieder aufgenommen.

Aussig, im November 1920.

### 36. Fritz Eisenlohr: Molekularer Brechungskoeffizient, sein additives Verhalten und seine Verwendbarkeit zur Konstitutionsbestimmung, III.: Die zahlenmäßigen Zusammenhänge in der Reihe der Polymethylen-Verbindungen.

(Eingegangen am 10. November 1920.)

Eine erste Arbeit<sup>1)</sup> hatte gezeigt, wie sich für den Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten  $M \times n_D^{20}$  Atomäquivalente und Bindungskonstanten aufstellen lassen in der Art, wie solche für den Ausdruck der Molekular-Refraktion und -Dispersion schon lange bekannt und vielfach in Gebrauch genommen sind. Für die Klasse der im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten optisch normalen Verbindungen stellt diese Größe ein scharfes Kriterium auf Reinheit des Stoffes dar. Was aber die neue Methode der Molekular-Refraktion und -Dispersion gegenüber besonders auszeichnet, ist der Umstand, daß sich in ihrem Ausdruck die Art des Molekülbaues in stark erhöhtem Maße zum Ausdruck bringt. So finden Ringbindungen aller Art ihre zahlenmäßige Berücksichtigung in besonderen Dekrementen, und bei cyclischen Gebilden äußern sich die Seitenketten in besonderer, vielfach in zahlen-

<sup>1)</sup> Eisenlohr und Wöhlisch, B. 53, 1746 [1920].

mäßigen Zusammenhängen ausgesprochener Art. Alle diese Ringhomologen sind demnach als optisch anomal anzusprechen. Sie finden ihre besonderen Äußerungen in den ihnen spezifischen Überschüssen bzw. Mindererträgen, welche sich gegenüber den aus den Konstanten errechneten Zahlen (Diff. = E-Wert) ergeben. Mit solchen zahlenmäßigen Beziehungen in der Reihe der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe beschäftigte sich speziell die zweite Abhandlung<sup>1)</sup>. Sie konnte enge, ziffernmäßig ausgedrückte Zusammenhänge des Brechungsexponenten im Bereich dieser Verbindungen nachweisen. Es glückte, diese Beziehungen soweit zu verfolgen, daß sich die allgemeine Möglichkeit ergab, bei bekanntem Brechungsindex für irgend einen Benzol-Kohlenwasserstoff diese Größe für irgend einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff (einkernig, Seitenketten = Alkyle) im voraus zu berechnen. Den gesuchten Brechungsexponenten vermittelt jeweils der E-Wert, der für den Eintritt (Austritt) einer Methylgruppe in eine bestimmte Stellung<sup>2)</sup> um einen charakteristischen Betrag ansteigt (abfällt). Handelt es sich um einen anderen Alkylrest als um ein Methyl, so ist dieser Austausch durch eine konstant bleibende Größe zu berücksichtigen. Eine Reihe von Beispielen belegt diese Arbeitsmöglichkeit.

Es scheint sich hier um einen tiefgehenden, sicher nicht willkürlich aufzufassenden Zusammenhang der Molekülgröße und des Molekülbaus zu handeln, der seinen Ausdruck in unserer Größe  $M \times n_D^{20}$  findet. Das ist eine in ihrer Reichweite gänzlich neue Beziehung, die man in solchem Umfang nach dem Stand unseres Wissens, gesammelt an den Äußerungen anderer physikalischer Hilfsmethoden, nicht erwarten konnte.

So eindeutig wie bei den einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen liegen einstweilen die Verhältnisse in der Körperklasse der Polymethylene nicht. Wenn es vor der Hand nur glückte, hier einige wenige, allerdings umfassende Beziehungen für den Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten aufzustellen, so liegt dies an mancherlei Gründen. Zunächst liefern die Hydrierungsmethoden nach Sabatier einerseits, nach Willstätter und Skita andererseits — wie Arbeiten neuesten Datums zeigen — verschiedenartige Reduktionsprodukte, die zum Teil die

<sup>1)</sup> Eisenlohr, B. 53, 2053 [1920].

<sup>2)</sup> *ortho*-, *meta*-, *para*-, *diortho*-, *dimeta*-Stellung. Es werde an dieser Stelle ein in der genannten Arbeit leider stehen gebliebener Druckfehler berichtigt (S. 2060, Zeile 6): »Der Eintritt eines Methyls in einfache *ortho*-Stellung läßt den E-Wert um 1.40 (nicht 1.35) Einheiten ansteigen.

*cis*- bzw. *trans*-Isomeren in reiner, wohl besser gesagt annähernd reiner Form liefern, zum Teil jedoch Gemische beider Formen ergeben. Diese *cis*- und *trans*-Isomeren sind u. a. durch unterschiedliche optische Konstanten charakterisiert. Nach v. Auwers<sup>1)</sup> und Skita<sup>2)</sup> führt die Reduktion mit Nickel zur *trans*-Form, die sich der *cis*-Form gegenüber durch geringeres spez. Gewicht und niedrigere Brechungsindices auszeichnet. Die Angaben der Literatur, soweit sie Brechungsindices verzeichnen, beziehen sich fast ausschließlich auf Hydrierungsprodukte, die nach Sabatiers Methode mit Nickel gewonnen wurden und dementsprechend *trans*-Formen darstellen, zum mindesten zu stark vorherrschenden Anteilen. Für den letzteren Fall — nicht völlig einheitliche Raum-Isomeren — sind für verschiedenartige Präparate kleinere oder größere Schwankungen in der Höhe der Größe  $M \times n_D^{20}$  vorauszusehen. Die im Folgenden wiedergegebenen Zusammenhänge des Brechungsexponenten sollen sich zunächst jeweils nur auf die *trans*-Formen der Polymethylen-Verbindungen beziehen. In einer anschließenden Arbeit werden dann die *cis*-Derivate der Platin-Hydrierungsmethode unter sich und im Verhältnis zu den *trans*-Isomeren behandelt.

Was ferner an Gesetzmäßigkeiten in der aromatischen Reihe festgestellt wurde, läßt sich nicht ohne weiteres auf die Polymethylene übertragen. Während bei den aromatischen Verbindungen in erster Linie die Zahl der Seitenketten auf den Abweichungswert gegenüber der errechneten Zahl (E-Wert) bestimmend wirkt — neben welchem Einfluß sich dann noch die gegenseitige Stellung dieser Substituenten zum Ausdruck bringt —, verschwindet bei den Polymethylenen sozusagen der Einfluß der Anzahl der Seitenketten gegenüber dem Stellungseinfluß (Tabelle 2). Die Verhältnisse sind also für die Cycloparaffine neu zu studieren, und hierbei fällt schwer ins Gewicht, daß nach dem oben Gesagten verhältnismäßig wenige Angaben vorliegen, die auf unbedingte Zuverlässigkeit Anspruch erheben können, und als solche unter der zum Teil beträchtlichen Zahl differierender Angaben herauszulesen sind. Um das Gebiet der für Konstitutionsbestimmungen besonders wichtigen Klasse der hydroaromatischen Verbindungen hinsichtlich des Ausdrucks  $M \times n_D^{20}$  in so erschöpfender Weise auszubauen, wie dies für die einkernigen Benzol-Kohlenwasserstoffe möglich war, wird es zunächst nötig sein, für eine Reihe von Cyclopentan- und Cyclohexan-Verbindungen noch zuverlässiges Material herbeizuschaffen. Trotzdem ist es schon jetzt geglückt, auch in der Klasse

<sup>1)</sup> v. Auwers, A. 420, 91 [1919].

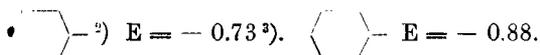
<sup>2)</sup> Skita, Z. Ang. 33, 364 [1920] und B. 53, 1792 [1920].

der Polymethylenverbindungen weitgreifende und tiefgehende Beziehungen des Brechungsexponenten aufzudecken.

### I. Kohlenwasserstoffe der Fünf- und Sechsringreihe.

#### A. Cycloparaffine.

Unter Berücksichtigung des optischen Einflusses der Ringbindung<sup>1)</sup> (z. B. Fünfring  $\rightarrow$  4.2, Sechsring  $\rightarrow$  3.4 Einheiten, am Stammkörper der Reihe abgeleitet), läßt die Einführung von Seitenketten in eine Cycloparaffin-Verbindung das Auftreten eines Minderertrags ersehen, und zwar tritt ein solcher im Gegensatz zu den Benzol-Kohlenwasserstoffen schon beim ersten Homologen der Reihe in Erscheinung:



Weitere Seitenketten erzielen nur dann erhöhte Depressionen in sicher nachweisbarer Höhe, wenn sie an einem Kohlenwasserstoffatom des Ringes eintreten, das dem Träger der schon vorhandenen Seitenkette nicht benachbart ist. Mit der Entfernung wächst dieser Zuwachs der Depression:

Tabelle 1.

	E-Wert		E-Wert
	0 <sup>4)</sup>		-0.61 <sup>7)</sup>
	-0.88 <sup>5)</sup>		-1.29 <sup>6)</sup>
	-0.77 <sup>6)</sup>		-1.63 <sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. die Zusammenstellung B. 53, 1766 [1920].

<sup>2)</sup> Der Bindungsstrich bedeutet jeweils eine Methylgruppe.

<sup>3)</sup> Die Angaben über die Brechungsexponenten sind — wenn nicht anders hervorgehoben wird — den sichtenden Arbeiten von v. Auwers, A. 410, 287 [1915] und 420, 84 [1920] entnommen. Vergl. auch die Zusammenstellung der Mittelwerte S. 304.

<sup>4)</sup> Einzelwerte: E = -0.03; 0.00; +0.004; -0.01, +0.07; -0.01. Mittel:  $\pm$  0.00.

<sup>5)</sup> Einzelwerte: E = -0.087; -0.091; -0.88. Mittel: -0.88.

<sup>6)</sup> Vergl. die in Tabelle 5 S. 307 aufgeführten Einzelwerte obiger Mittelzahlen.

<sup>7)</sup> E-Werte von Eykman, ( $n_{\text{He}}^{20}$ ), C. 1911, II 1029. Die Auwersschen Werte der Brechungsindices für diese Verbindungen scheinen etwas zu hoch zu sein.

Von den bekannten Trimethyl-cyclohexanen schließt sich die asymmetrische Form eng an die *meta*-Verbindung, die symmetrische entsprechend an die *para*-Verbindung an. In Übereinstimmung mit dem vorher Gesagten fällt der E-Wert des Hydro-durools mit dem des Hydro-pseudocumols zusammen. Das Symmetrieverhältnis im Molekül scheint demnach nicht der maßgebende Faktor zu sein, da sonst ein höherer E-Wert, etwa von der Größe des für die symmetrische 1.3.5-Trimethylverbindung verzeichneten, zu erwarten wäre:

Tabelle 2.

	E-Wert		E-Wert
	- 1.29 <sup>1)</sup>		- 1.68 <sup>2)</sup>
	- 1.25 <sup>1)</sup>		- 1.61 <sup>2)</sup>
	- 1.19 <sup>1)</sup>		

In einer vorhergehenden Arbeit <sup>3)</sup> wurde bereits der zahlenmäßige Zusammenhang zwischen den molekularen Brechungskoeffizienten der *ortho*-, *meta*- und *para*-Isomeren (bezw. zwischen der *vic.*, *asymm.* und *symm.* Form), der Benzol- wie Cyclohexan-Reihe dargelegt, der sich in konstanten Proportionen der E-Werte äußert. Da es sich in ersterer Reihe um Überschüsse, in letzterer um Minderbeträge handelt, herrscht in beiden Reihen ein umgekehrtes Verhältnis. Für die Cyclohexane gilt:

1) Die Depression des *para*-Körpers (*symm.* Form) ist um  $0.5 \times$  Zahl der Substituenten größer als die der *ortho*-Verbindung (*vic.* Form).

2) Entsprechende *meta*- und *para*-Verbindungen, bezw. *asymm.* und *symm.* Formen stehen hinsichtlich ihrer E-Werte ziemlich ange nähert im Verhältnis 0.7 : 1.

Aus dem zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen *para*- und *ortho*-Verbindung (*symm.* und *vic.* Form) und dem zwischen *meta*- und *para*-Körper (*asymm.* und *symm.* Form) ergibt sich als rechnerische Beziehung der E-Werte für *ortho*- und *meta*-Verbindung (*vic.* und *symm.* Form) der Cyclohexan-Reihe:

<sup>1)</sup> s. Fußnote 6 auf S. 302.

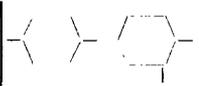
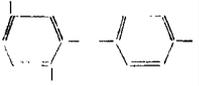
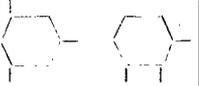
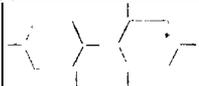
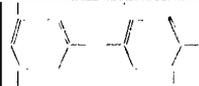
<sup>2)</sup> s. Fußnote 7 auf S. 302.

<sup>3)</sup> Eisenlohr und Wöhlisch, B. 53, 1561/62 [1920], ferner Eisenlohr, B. 53, 2057 [1920].

$$E_a = \frac{E_b}{0.7} - 0.5 \times x^1).$$

Sehr wichtig ist, daß diese hier wiedergegebenen zahlenmäßigen Zusammenhänge der E-Werte entsprechender Stellungsisomeren nicht auf die Kohlenwasserstoffe beschränkt sind, sondern ebenso für die *Cyclohexanole* und *Cyclohexanone* Giltigkeit besitzen, wie weiterhin noch nachzuweisen sein wird.

Tabelle 3.

				
E-Wert	-1.68    -0.61	+1.43    +0.45	-1.61    —	+2.89    +1.30
Diff	1.07 = 2 × 0.53	0.98 = 2 × 0.49	—	1.59 = 3 × 0.53
				
E-Wert	-1.29    -1.68	+0.45    +0.61	-1.10    -1.61	+1.30    +1.92
I : II	0.77	0.74	0.68	0.67

### B. Cycloolefine.

Über die Cyclohexene liegt ein bedeutend reicheres Untersuchungsmaterial vor als für die Cyclohexane. Es wird noch er-

<sup>1)</sup>  $E_a$  = Minderertrag der *ortho*- bzw. *vic.*,  $E_b$  = entsprechender Wert der *meta*- bzw. *asymm.* Form;  $x$  = Anzahl der Seitenketten. Bei der Berechnung des E-Wertes der *ortho*- (bzw. *vic.*) Form nach der angegebenen, bzw. der des E-Wertes der *meta*- (bzw. *asymm.*) Isomeren nach der entsprechend umgeformten Formel setzt man am besten in den Ausdruck  $-E_a = \frac{E_b}{0.7} - 0.5 \cdot x$  den  $E_b$ -Wert (bzw.  $E_a$ -Wert) ohne das negative Vorzeichen ein, um das es sich in den meisten Fällen handelt. Freilich muß man dann auch in den selteneren Fällen, wo für Polymethylen-Verbindungen Überschüsse auftreten, diese dann auch mit umgedrehtem Vorzeichen in Rechnung setzen. (Über die entsprechende Berechnungsformel für aromatische Kohlenwasserstoffe vergl. B. 53, 2057 [1920]:  $E_a = 0.5 \cdot x + 0.75$ .  $E_b$  (durch einen Druckfehler ist diese Formel an der genannten Stelle leider entstellt wiedergegeben).

Berechnet man beispielsweise den E-Wert und damit den Brechungsindex  $n_D^{20}$  für das noch unbekannte 1.2.3-Trimethyl-cyclohexan, so findet man diese Größe entweder aus dem E-Wert des 1.3.5-Trimethyl-cyclo-

gänzt durch einige Beispiele aus der Reihe der Cyclopentene. Besonders reichhaltig ist die Klasse der Semiverbindungen ( $\langle \begin{smallmatrix} C \\ C \end{smallmatrix} \rangle = C$ ) vertreten.

Das wohlstudierte Beispiel des Cyclohexens<sup>1)</sup> zeigt, daß eine im Sechsring liegende Äthylenbindung sich nur mit dem üblichen Dekrement äußert, ohne etwa im Zusammenwirken mit der Ringbindung eine Sondererscheinung im Ausdruck  $M \times n_D^{20}$  zu veranlassen<sup>2)</sup>. Dasselbe ist vom Cyclohexamethen zu sagen, ebenso von den übrigen Verbindungen der Fünf-, Sechs- und Siebenringe, deren E-Werte wenigstens angenähert normal ausfallen. Dies gilt aber für die semicyclischen Verbindungen nur solange, als die Wasserstoffatome der Methengruppe nicht substituiert sind.

Tabelle 4.

	$\langle \text{---} \rangle^3$	$\langle \text{---} \rangle : \text{CH}_2^4$	$\langle \text{---} \rangle : \text{CH}_2^5$	$\langle \text{---} \rangle : \text{CH}_2^5$
mittlerer E-Wert	-0.09	$\pm 0.00$	-0.20	-0.22

hexans (E = -1.61) (I) oder aus dem E-Wert der 1,2,4-Verbindung (E = -1,10) (II):

$$\text{I. } E_{\text{vic.}} = -1.61 + 1.50 = -0.11.$$

$$n_D^{20} = \frac{\text{ber. } M \times n_D^{20} - 0.11}{\text{M. G.}} = \frac{178.70}{120.10} = 1.4879.$$

$$\text{II. } -E_a = \frac{E_b}{0.7} - 0.5 \cdot x = \frac{1.10}{0.7} - 1.50 = 0.07.$$

$$E_{\text{vic.}} = -0.07.$$

$$n_D^{20} = \frac{\text{ber. } M \times n_D^{20} - 0.07}{\text{M. G.}} = 1.4883.$$

<sup>1)</sup> Vergl. die genannten Arbeiten von v. Auwers.

<sup>2)</sup> Daß das Cyclopenten bei den verschiedenen Untersuchungen beträchtliche Mindererträge in sehr wechselnder Höhe aufwies, wird man darauf zurückführen müssen, daß vielleicht der Körper nicht in reiner Form der Untersuchung vorgelegen hat. Es finden: Harries und Funk (B. 41, 1703 [1908])  $n_D^{20} = 1.4181$ , entsprechend  $E = -0.90$ ; Filipow (C. 1915, I 1057)  $n_D^{20} = 1.4209$ , entsprechend  $E = -0.71$ ; v. Auwers, A. 415, 144 [1917]  $n_D^{20} = 1.4247$ , entsprechend  $E = -0.46$ .

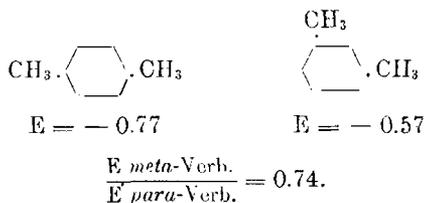
<sup>3)</sup>  $E = -0.09$ ;  $-0.09$ ;  $-0.01$ ;  $-0.15$ . M:  $-0.09$ .

<sup>4)</sup>  $E = -0.09$ ;  $+0.16$ ;  $-0.08$ ;  $-0.04$ ;  $+0.02$ ;  $+0.02$ ;  $+0.04$ ;  $-0.01$ . M:  $\pm 0$ . Reihenfolge stets entsprechend den bei v. Auwers aufgeführten Bestimmungen.

<sup>5)</sup> Vergl. die Zusammenstellung bei v. Auwers und Ellinger, A. 387, 01 [1912].

Für die endocyclisch wie semicyclisch ungesättigten Polymethylene ändert sich der molekulare Brechungskoeffizient weitgehend, je nachdem Seitenketten an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen in den Ring greifen, benachbart dieser Stelle oder entfernt von ihr. Isomerie-Verhältnisse lassen sich so weitgehend verfolgen. Ganz besonders unterscheiden sich Verbindungen mit je einer Seitenkette an jedem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome (Reihe 2 hohe Überschüsse) von den Körpern, welche in Folge der räumlichen Trennung von Äthylenbindung und Seitenkette bzw. Seitenketten beträchtliche Mindererträge aufweisen (Reihe 3 und 4). Die semicyclische Äthylenbindung nimmt gegenüber der endocyclischen Doppelbindung keinerlei Sonderstellung ein, solange es sich um Substitution innerhalb des Ringes handelt (s. Tab. 5, S. 307).

Die Zusammenstellung in Tabelle 5 zeigt: so wie sich Äthylenbindung und Seitenkette von einander entfernen, erscheinen für die E-Werte Mindererträge. Dies ist auch der Fall, wenn bei einer Mehrzahl von Seitenketten eine von diesen oder gar mehrere entfernt von den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen stehen. Ein ins Einzelne gehender zahlenmäßiger Zusammenhang war bisher nicht herauszulesen oder höchstens insoweit, als die S. 303 für die Cyclohexane entwickelten Beziehungen auch hier für die entsprechenden Stellungsisomeren gelten:



Wieder spielt jedoch weniger die Zahl der Seitenketten als vielmehr ihre gegenseitige Lage und besonders ihre benachbarte oder entfernte Stellung gegenüber der Äthylenbindung die Hauptrolle.

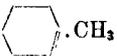
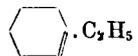
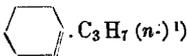
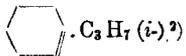
Ob der Eintritt einer Methylgruppe am ungesättigten Fünf- oder Sechsring erfolgt, scheint nicht ganz denselben optischen Einfluß (widergespiegelt im E-Wert) auszuüben. Vielleicht läßt sich auch hiermit die erwähnte Sonderstellung des 1-Methyl-cyclopentens gegenüber der entsprechenden Cyclohexen-Verbindung erklären. Ebenso übt die Art des Substituenten, ob Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. s. f., einen ersichtlichen Einfluß auf die Höhe des E-Wertes aus, wie die folgende Zusammenstellung dieser Größen erkennen läßt (s. Tab. 6 S. 308).

Tabelle 5.

Reihe I <sup>1)</sup>						
E-Wert	+ 0.03 <sup>2)</sup>	+ 0.10 <sup>3)</sup>	+ 0.04 <sup>4)</sup>			
Reihe II						
E-Wert	+ 0.38 <sup>5)</sup>	+ 0.75 <sup>6)</sup>	+ 0.58 <sup>7)</sup>	+ 0.68 <sup>8)</sup>	+ 0.28 <sup>9)</sup>	
Reihe III						
E-Wert	- 0.50 <sup>10)</sup>	- 0.54 <sup>11)</sup>	- 0.69 <sup>12)</sup>	- 0.75 <sup>13)</sup>	- 0.98 <sup>14)</sup>	
Reihe IV						
E-Wert	- 0.57 <sup>15)</sup>	- 0.77 <sup>16)</sup>	- 0.70 <sup>17)</sup>	- 1.03 <sup>18)</sup>	- 0.97 <sup>19)</sup>	- 0.98 <sup>20)</sup>

<sup>1)</sup> Gesamte Literatur bei v. Auwers, A. 410, 299 [1916] und 420, 84 [1920]. Reihenfolge der Werte, wie a. o. Ausnahmen werden besonders angeführt. Eingeklammerte Zahlen nicht im Mittel berücksichtigt. <sup>2)</sup> Einzelwerte: E = - 0.02; - 0.02; - 0.04. M: - 0.08. <sup>3)</sup> Wallach, A. 365, 276 [1909]. E = + 0.10. <sup>4)</sup> E = + 0.04. <sup>5)</sup> E = + 0.29; + 0.21; + 0.38. M: + 0.33. <sup>6)</sup> E = + 0.70; + 0.72; + 0.86; + 0.78. M: + 0.75. <sup>7)</sup> E = + 0.58. <sup>8)</sup> E = + 0.68. <sup>9)</sup> E = + 0.28. <sup>10)</sup> E = (- 0.77); - 0.57; - 0.43. M: - 0.50. <sup>11)</sup> E = - 0.54. <sup>12)</sup> E = - 0.67; - 0.71. M: - 0.69. <sup>13)</sup> E = - 0.73; - 0.79; - 0.72. M: - 0.75. <sup>14)</sup> E = - 1.01; - 0.95; (- 0.78). M: - 0.98. <sup>15)</sup> E = - 0.52; - 0.56; - 0.64. M: - 0.57. <sup>16)</sup> E = (- 0.46); - 0.69; - 0.78; - 0.83. M: - 0.77. <sup>17)</sup> E = - 0.70. <sup>18)</sup> E = - 1.03. <sup>19)</sup> E = - 1.07; - 0.98; - 0.92; - 0.96; - 0.94. M: - 0.97. <sup>20)</sup> E = - 1.14; - 1.11; - 0.92; - 0.89. M: - 0.98. <sup>21)</sup> E = - 1.23.

Tabelle 6.

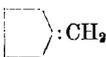
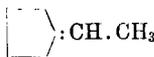
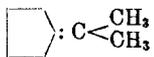
 · CH <sub>3</sub>	 · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	 · C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n-) <sup>1)</sup>	 · C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i-) <sup>2)</sup>
+ 0.03	+ 0.66	+ 1.12	+ 1.24

Die Klärung dieses Substitutionseinflusses durch die verschiedenen Radikale bei den Cyclopenten wie -hexenen, ebenso wie diese Wirkung in der Reihe der Cycloparaffine, soll an der Hand eines z. T. neu zu beschaffenden Untersuchungsmaterials später behandelt werden, da das jetzt vorliegende Material nur die Klasse der semicyclischen Verbindungen — wie folgt — genügend beleuchtet.

Ein sehr ins Auge springender und sich in konstanten Werten kennzeichnender Unterschied der E-Werte liegt für den Fall vor, daß an der semicyclisch gebundenen Methengruppe ein bzw. zwei Wasserstoffatome durch einen Alkylrest ersetzt werden, daß also gegenüber der Methengruppe nunmehr die Äthyliden-, Propyliden- oder Isopropylidengruppe vorliegt (Tab. 7, S. 309).

Der Ersatz eines Wasserstoffatoms der Methengruppe durch ein Methyl oder Äthyl erhöht den E-Wert um etwa 1.15 Einheiten, wogegen der Ersatz beider Wasserstoffatome angenähert die doppelte Wirkung (E im Mittel ca. + 2.15) herbeiführt. Ein ähnliches Verhältnis der E-Werte für mono- und dialkylsubstituierte semicyclische Verbindungen läßt sich auch in der Reihe der Fünfringe verfolgen. Hinsichtlich der Höhe ihrer E-Werte unterscheiden sich jedoch die beiden Ringsysteme voneinander:

Tabelle 8<sup>3)</sup>.

	I	II	III
	 :CH <sub>2</sub>	 :CH·CH <sub>3</sub>	 :C<CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
E-Wert . . . .	- 0.20	+ 0.62	+ 1.45
Diff. gegen I . .		+ 0.82	+ 1.65

Ein enger Zusammenhang hinsichtlich des Brechungsexponenten besteht auch zwischen den beiden bisher betrachteten Gruppen, den Cyclohexanen und Cyclohexenen, und wiederum weist der E-Wert dieses Zusammengehen zahlenmäßig nach.

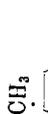
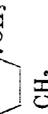
Es sind entsprechende Verbindungen zusammenzustellen, und hierbei ist als maßgebend die gegenseitige Lage von Äthylen-

1) Wallach, A. 360, 58 [1908]

2) Derselbe, l. c., S. 69.

3) Literatur und Angaben bei Wallach, Terpene und Campher, sowie Auwers und Ellinger, A. 387, 200 [1912].

Tabelle 7.

	Differenz $C_9H_4 - CH_3$	E-Wert	Differenz $C_9H_4 - CH_3$	E-Wert	Differenz $C_3H_6 - CH_3$	E-Wert	Differenz $C_3H_6 - CH_3$
	+ 1.13	± 0		± 0	+ 1.10	± 0	+ 2.32
	+ 1.13	+ 1.13		+ 1.10	+ 1.10	+ 2.32	+ 2.32
	+ 1.29	- 0.67		- 0.67	+ 1.15	- 0.67	+ 2.00
	+ 1.28	+ 0.62		+ 0.48	+ 1.01	+ 1.33	+ 2.00
	+ 1.28	- 0.73		- 0.73	+ 1.01	- 0.73	+ 2.15
	+ 1.28	+ 0.45		+ 0.28	+ 1.01	+ 1.42	+ 2.15

<sup>1)</sup> Über die entsprechenden *ortho*-Verbindungen der Äthyliden-, Propyliden- und Isopropyliden-Reihe liegen keine Angaben vor.

Tabelle 9.

Paar	$\alpha$ -Stellung <sup>1)</sup>	E-Wert	Diff. I—II	Paar	$\alpha$ -Stellung	E-Wert	Diff. I—II
1		+ 0.03	+ 0.91	7		- 0.97	+ 0.64
		- 0.88				- 1.61	
2		- 0.57	+ 0.72	8		- 0.70	+ 0.66
		- 1.29				- 1.36	
3		- 0.77	+ 0.91	Differenz bei $\alpha$ -Stellung für 1—8 im Mittel			+ 0.75
		- 1.68		$\beta$ -Stellung			
4		+ 0.04	+ 0.76	9		- 0.57	+ 0.31
		- 0.72				- 0.88	
5		+ 0.67	+ 0.62	10		- 0.98	+ 0.31
		- 1.29				- 1.29	
6		- 0.73	+ 0.81	Differenz bei $\beta$ -Stellung für 9—10 im Mittel			+ 0.31
		- 1.54					

<sup>1)</sup> Es sind die folgenden Fälle zu unterscheiden:

1.  $\alpha$ -Stellung. Seitenkette und Äthylenbindung stehen in direkter Beziehung. Dies trifft zu für den Fall der an einem der doppelt gebundenen C-Atome (endocyclische Bindung) eingreifenden Seitenkette, ferner für alle Methenverbindungen (semicyclische Doppelbindung).

2.  $\alpha, \alpha$ -Stellung. Je eine Seitenkette greift an den doppelt gebundenen C-Atomen des Ringes ein.

Paar	$\gamma$ -Stellung	E-Wert	Diff. I—II	Paar	$\alpha, \alpha$ -Stellung	E-Wert	Diff. I—II
11		-0.54	+ 0.34	13		+ 0.28	+ 1.47
		-0.88				- 1.19	
	Differenz bei $\gamma$ -Stellung		+ 0.34 <sup>1)</sup>				
	$\alpha, \alpha$ -Stellung						
12		+ 0.75	+ 1.47	Differenz bei $\alpha, \alpha$ -Stellung für 12 und 13 im Mittel			+ 1.47
		- 0.72					

bindung und Seitenkette (bezw. Seitenketten) im ungesättigten Körper ins Auge zu fassen. Die Zusammenstellung in Tabelle 9 (S. 310) zeigt, daß unter diesem Gesichtspunkt sich die entsprechenden Cyclohexane und Cyclohexene durch einen recht konstanten Mehrbetrag für den E-Wert des Cyclohexens unterscheiden, recht konstant vor allem in Hinblick darauf, daß die Mittelwerte der Literaturangaben wieder ziemlich ohne weitere Sichtung eingesetzt sind, sofern es sich nicht um gänzlich aus der Reihe herausfallende Größen handelt. Besonders auffällig tritt wieder hervor, daß ein Eintritt von Seitenketten an den beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen die doppelte Wirkung auf den E-Wert (1.50 Einheiten) erzielt gegenüber dem Eingriff einer Seitenkette an dem einen dieser Kohlenstoffatome (der E-Wert des homologen Cyclohexans wächst um - 0.75 Einheiten gegenüber dem entsprechenden Cyclohexen an).

Stets ist für die Verbindungen mit mehreren Seitenketten diejenige Stellung der Seitenkette zur Äthylenbindung für den E-Wert maßgebend, welche sich mit dem höheren Zahlenwert äußert<sup>2)</sup>. Es

3.  $\beta$ -Stellung =  $\Delta^2$ -Stellung.

4.  $\gamma$ -Stellung =  $\Delta^2$ -Stellung.

Diese Regelmäßigkeit ist nicht ohne weiteres auf 1.1-Dimethyl-Verbindungen zu übertragen.

<sup>1)</sup> Ob die Stellung der Seitenkette sich in  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung zur Äthylenbindung befindet, scheint keinen bemerkenswerten Unterschied auf die Höhe der Brechungsindizes zu bedingen.

<sup>2)</sup> Vergl. hierzu den gegenseitigen Stellungseinfluß der Seitenketten auf die Höhe des E-Wertes in der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe, wo die gleiche Erscheinung auftritt. (B. 53, 2062 [1920].)

geht also die  $\alpha, \alpha$ - bzw. die  $\alpha$ -Stellung vor der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung, welche letztere sich anscheinend gleichmäßig äußern.

Berücksichtigt man dementsprechend beim Vergleich der E-Werte entsprechender Cyclohexane und Cyclohexene die aus Tabelle 9 ersichtlichen konstanten Differenzen, nämlich für die

$\alpha$ -Stellung . . . . .	- 0.72 Einheiten
$\alpha, \alpha$ -> . . . . .	- 1.47 >
$\beta$ -> . . . . .	- 0.31 >
$\gamma$ -> . . . . .	- 0.34 >

bzw. abgerundete Werte dieser Zahlen, so wird man für die entsprechenden Kohlenwasserstoffe der gesättigten und einfach ungesättigten Reihe übereinstimmende E-Werte erhalten:

Tabelle 10.

bekannt	E-Wert	gesucht	Stellung der	Umrechnungsgröße	durch Vergleich berechneter E-Wert	E-Wert aus $n_D^{20}$ des betr. Cyclohexens
	- 1.29		$\alpha$ -	- 0.75	-1.29 - (-0.75) = - 0.54	- 0.57
	- 0.72		$\alpha, \alpha$ -	- 1.47	-0.72 - (-1.47) = + 0.75	+ 0.75

## II. Alkohole und Ketone der Polymethylen-Reihe.

Bereits in der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß beim Versuch, den Einfluß der Ringbindung am Stammkohlenwasserstoff der Reihen wie beim entsprechenden Alkohol und Keton abzuleiten, für einen Teil der Ringe sich identische Zahlen ergeben, daß aber gerade die bestuntersuchten Klassen der Fünf- und Sechsringe<sup>2)</sup> hiervon eine Ausnahme machen. Versucht man in dieser Art das Ring-Dekrement zu ermitteln, so findet man:

Tabelle 11.

	Kohlenwasserstoff	Alkohol	Keton
Fünfring . . . . .	- 4.20	- 4.00	- 4.00
Sechsring . . . . .	- 3.40	- 3.05	- 3.06
Siebenring . . . . .	- 2.20	- 2.09	- 2.09
Achtring . . . . .	- 1.10	- 1.06	- 1.06

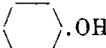
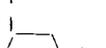
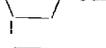
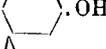
<sup>1)</sup> Eisenlohr und Wöhlisch, B. 53, 1754 [1920].

<sup>2)</sup> Von der Reihe der Vierringe, wo nur ungewisse Angaben vorliegen sei hier Abstand genommen.

Die Differenzen zwischen den am Kohlenwasserstoff einerseits, andererseits am Alkohol und Keton abgeleiteten Größen verschwinden bei dem Sieben- und Achtring und treten in den Sechsringen mit 0.35 Einheiten am deutlichsten hervor. Daß es sich nicht in diesen Größen um Ergebnisse fehlerhafter Beobachtungen handelt, ergibt sich daraus, daß man unter Benutzung dieser Differenz 0.35 das Zusammenfallen der E-Werte für die Cyclohexane, -hexanole und -hexanone nachweisen kann.

Cyclohexanole und -hexanone sind in großer Anzahl optisch untersucht worden. Wie die Stammkörper der beiden Klassen identische E-Werte aufweisen so ist dies für eine große Reihe von homologen Alkoholen und Ketonen der Fall, die im Bau einander entsprechen. Dieses Gleichlaufen der E-Werte ist bei einigen Verbindungen durch Aufführung einer ganzen Anzahl von Einzeluntersuchungen zu belegen. Einige wenige Beispiele mögen genügen, zumal der Vergleich noch in erweiterter Form zu führen sein wird:

Tabelle 12.

Alkohol	E-Wert <sup>1)</sup>	Keton	E-Wert
	+ 0.34 <sup>2)</sup>		+ 0.35 <sup>3)</sup>
	- 0.84 <sup>4)</sup>		- 0.75 <sup>4)</sup>
	- 1.18 <sup>4)</sup>		- 1.10 <sup>4)</sup>
	- 0.51 <sup>5)</sup>		- 0.57 <sup>6)</sup>
	- 1.10 <sup>7)</sup>		- 1.06 <sup>8)</sup>
	- 0.19 <sup>9)</sup>		- 0.09 <sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. die Literatur-Zusammenstellung von v. Auwers, A. 410, 308 und 319 [1916], Reihenfolge der Beobachtungen wie dort aufgeführt.

<sup>2)</sup> E = + 0.23; + 0.32; + 0.47. M: + 0.34.

<sup>3)</sup> E = + 0.28; + 0.36; + 0.39; + 0.36; + 0.34. M: + 0.35.

<sup>4)</sup> Vergl. die Zusammenstellung der Einzelwerte S. 315.

<sup>5)</sup> E = (- 1.20); - 0.51; - 0.50. M: - 0.51. <sup>6)</sup> E = 0.57.

<sup>7)</sup> E = - 1.10; (- 0.33). <sup>8)</sup> E = - 1.06. <sup>9)</sup> E = - 0.19.

<sup>10)</sup> E = (- 0.49); - 0.09; (- 0.42).

Dieses Gleichlaufen der E-Werte entsprechender Cyclohexanole und -hexanone bedeutet einen wichtigen Gesichtspunkt für Konstitutionsbestimmungen sowohl wie für die Prüfung auf Reinheit der Substanz. Aber diese Möglichkeit erhält dadurch eine viel breitere Basis, daß sich auch gegenüber den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihe identische E-Werte ergeben, falls man die Zählung ausgehend vom E-Wert des betreffenden Stammkörpers vornimmt. In dieser Zählung geht also der E-Wert des Kohlenwasserstoffs von 0, der des Alkohols und des Ketons von +0.35 Einheiten.

Entsprechende Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone sind hierbei Ringsysteme, deren Hydroxyl- bzw. Keton-Gruppe ein Alkylrest als Substituent entspricht, z. B.

Tabelle 13.

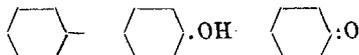
		E-Wert		E-Wert		E-Wert
Bezugskörper I		$\pm 0$	 .OH	+ 0.35 <sup>1)</sup>	 :O	+ 0.35 <sup>1)</sup>
Vergleichskörper II		- 1.23	 .OH	- 1.00	 :O	- 0.94
E-Wert von II gegen E-Wert von I		- 1.23		- 1.35		- 1.29

In dieser Art gruppiert die Tabelle 14 die E-Werte bekannter Cyclohexane, -hexanole und -hexanone.

Abgesehen von 2 Hexanolen und 3 Hexanonen (eingeklammerte Zahlen) fügen sich die Reihen gut ineinander. Ob und wie sich die Abweichungen erklären lassen, steht noch dahin. Zum Teil mag die Raumisomerie bei den Daten, welche fast sämtlich zu geringe Depressionen aufweisen, mitspielen.

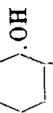
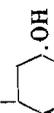
Auf Grund des für entsprechende Cyclohexane und -hexene S. 310 dargelegten zahlenmäßigen Zusammenhanges der E-Werte ist es nun auch möglich, die E-Werte und damit die Brechungsexponen-

<sup>1)</sup> Da bei dieser vergleichenden Zählung das Cyclohexan und das Cyclohexanol bzw. -hexanon in Parallele gestellt werden, ist es nicht angängig, die E-Werte der Verbindungen



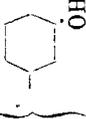
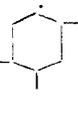
zu vergleichen.

Tabelle 14.

Kohlenwasserstoff	E. Wert	Alkohol	E-Wert	E+(-0.35)	Keton	E-Wert	E+(-0.35)
	-0.77 <sup>1)</sup>		-0.37 <sup>2)</sup>	-0.72	-	-	-
	-0.61 <sup>2)</sup>		-0.23 <sup>4)</sup>	-0.58		-0.18 <sup>5)</sup>	-0.53
	-1.29 <sup>6)</sup>		-0.84 <sup>7)</sup>	-1.18		-0.75 <sup>8)</sup>	-1.10
	-1.68 <sup>2)</sup>		-0.65 <sup>9)</sup>	(-1.00)		-0.63 <sup>11)</sup>	(-0.98)
	-1.25 <sup>12)</sup>		-1.04 <sup>13)</sup>	-1.39		-0.66 <sup>14)</sup>	(-1.01)
	-1.25 <sup>12)</sup>		-1.00 <sup>15)</sup>	-1.35		-0.56 <sup>16)</sup>	(-0.91)
	-1.25 <sup>12)</sup>		-1.42 <sup>17)</sup>	(-1.77)		-0.94 <sup>18)</sup>	-1.29
	-1.52 <sup>19)</sup>		-1.18 <sup>20)</sup>	-1.53		-1.10 <sup>21)</sup>	-1.45
	-1.19 <sup>22)</sup>		-0.91 <sup>23)</sup>	-1.26		-0.71 <sup>24)</sup>	-1.06

Anmerkung: Fußnoten siehe folgende Seite.

Tabelle 15.

Cyclohexen	E-Wert	maßgeb. Stellung	Diff. ges. unges. C-H-Stoff.	ber. E-Wert des Cyclo. paraffins	Cyclohexanol	E Wert	E + (-0.35)	Cyclohexanon	E Wert	E + (-0.35)
	-0.57	$\alpha$	-0.75	-1.32		-0.84	-1.18		-0.75	-1.10
	-0.98	$\beta$	-0.31	-1.29		-0.91	-1.26		-0.75	-1.06
	+0.28	$\alpha, \alpha$	-1.47	-1.19						

Fußnoten zur Tab. 14 S. 315: <sup>1)</sup> Vergl. die Literatur-Zusammenstellung bei v. Auwers, A. 410, 287 [1916]. Die E-Werte folgen sich, wie dort aufgeführt: E = -0.79; -0.71; -0.80. M: -0.77. <sup>2)</sup> E = (-0.63); -0.37. <sup>3)</sup> -0.82; -0.61. M: -0.72. <sup>4)</sup> E = (+0.63); -0.34; -0.13. M: -0.23. <sup>5)</sup> E = -0.21; (+0.01); -0.16. M: -0.18. <sup>6)</sup> E = -1.26; -1.31. M: -1.29. <sup>7)</sup> E = -0.72; -0.68; -0.97; (+0.36); -0.95; (-0.53); -0.87. M: -0.84. <sup>8)</sup> E = (-0.39); -0.87; -0.72; -0.66; -0.91; -0.62; (-0.46); M: -0.75. <sup>9)</sup> E = -1.68 (-1.40 A. 420, 98 [1920]). <sup>10)</sup> E = -0.53; -0.76; -0.50; -0.80; M: -0.65. <sup>11)</sup> E = -0.63; (-0.46). <sup>12)</sup> E = -1.14; -1.36 (A. 420, 105 [1920]); M: -1.25. <sup>13)</sup> E = -1.04. <sup>14)</sup> E = -0.69; -0.58; -0.72; M: -0.66. <sup>15)</sup> E = -1.04; -0.95; M: -1.00. <sup>16)</sup> E = -0.59; -0.53; M: -0.56 (A. 420, 100 [1920]). <sup>17)</sup> E = -1.42. <sup>18)</sup> E = (-0.41); -0.88; -1.00; M: -0.94. <sup>19)</sup> E = -1.61; -1.43 (A. 420, 102 [1920]); M: -1.52. <sup>20)</sup> E = -1.30; -1.11; -1.25; -1.13; -1.14; -1.16; M: -1.18. <sup>21)</sup> E = -0.99; -1.22; -1.06; -0.95; -1.13; -1.15; -1.17; -1.13; M: -1.10. <sup>22)</sup> E = -1.19 (A. 420, 108 [1920]). <sup>23)</sup> E = -0.91 (A. 420, l. c.). <sup>24)</sup> E = -0.71; (-0.51) (l. c.).

ten entsprechender Cyclohexene, -hexanole und -hexanone zu vergleichen, sei es wieder zum Zwecke von Konstitutionsbestimmungen, sei es, um die Reinheit des Materials nachzuprüfen. Ein Bild, wie sich ein solcher Vergleich gestaltet, gibt das vorstehende Schema (Tab. 15, S. 316).

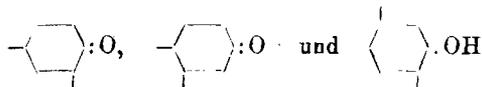
Andererseits erlauben die auf S. 313 für die in der Reihe der Cyclohexane entwickelten Zusammenhänge der *ortho*-, *meta*- und *para*-Isomeren (bezw. der *vic.*, *asymm.* und *symm.* Formen) auch eine Übertragung dieser Beziehungen auf die Cyclohexanole und Cyclohexanone.

Berechnet man beispielsweise den E-Wert des 1-Oxy-2-methylcyclohexans aus dem der 1-Oxy-3-methyl-Verbindung ( $E = -0.84$ )<sup>1)</sup> nach der für *ortho*- und *meta*-Isomeren entwickelten Beziehung  $E_a = \frac{E_b}{0.7} - 0.5 \cdot x^2$ , hier  $-E_a = \frac{0.84}{0.7} - 0.5 \times 2$ , so findet man den gesuchten E-Wert zu  $-0.20$ , während sich aus den Angaben der Literatur E zu  $-0.34$  und  $-0.13$  im Mittel  $-0.22$  ermittelt<sup>2)</sup>.

Die genannten Beziehungen erlauben nunmehr die E-Werte derjenigen Hexanole und Hexanone in Tabelle 13 nachzuprüfen, die keinen Anschluß an die E-Werte der entsprechenden Kohlenwasserstoffe fanden. So gelangt man zu den korrigierten E-Werten (und damit den Brechungsindices) der in Tabelle 16, S. 318 wiedergegebenen Verbindungen.

Stellt man diese so errechneten E-Werte der genannten ringförmigen Hexanole und Hexanone (die korrigierten Werte sind durch ein Sternchen bezeichnet) mit den E-Werten der entsprechenden Cycloparaffine in der Art zusammen, wie dies in Tabelle 14 geschehen ist, so findet man, daß die Unstimmigkeiten innerhalb der Fehlergrenzen ausgeglichen sind (s. Tabelle 17, S. 318).

Geht man dagegen bei der Berechnung der E-Werte der in Tabelle 16 aufgeführten Ketone (Nr. 3 u. 4) und des Alkohols (Nr. 5)



nicht, wie dort allein durchgeführt, vom E-Wert der entsprechenden

<sup>1)</sup> Vergl. Tabelle 13 auf S. 314.    <sup>2)</sup> Vergl. S. 304.

<sup>3)</sup> Diese Beziehung gibt beispielsweise auch die Bestätigung dafür, daß der dritte in der Literatur genannte Brechungsindex entspr.  $E = +0.63$  mit vollem Recht ausgeschaltet wurde (S. 316 Anm. 4).

Tabelle 16.

Nr		mittlerer E-Wert aus Literatur-Angaben	berechnet aus der	deren E-Wert	korrigierter E-Wert
1		-0.65	<i>o</i> -Verbindung <i>m</i> -Verbindung	-0.34 -0.84	$-0.34 + (-0.5 \times 2) = -1.34$ $-\frac{0.84}{0.7} = -1.20$
2		-0.63	<i>o</i> -Verbindung <i>m</i> -Verbindung	-0.18 -0.75	$-0.18 + (-0.5 \times 2) = -1.18$ $-\frac{0.75}{0.7} = -1.07$
3		-0.66	<i>symm.</i> Verbindung	-1.10	$-1.10 \times 0.7 = -0.77$
4		-0.91	<i>symm.</i> Verbindung	-1.10	$-1.10 \times 0.7 = -0.77$
5		-1.42	<i>symm.</i> Verbindung	-1.18	$-1.18 \times 0.7 = -0.83$

Tabelle 17.

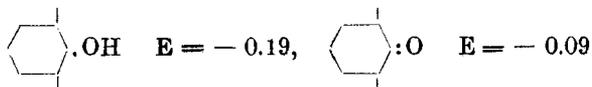
Nr.	E-Wert		E-Wert	E + (-0.35)		E-Wert	E + (-0.35)
1	-1.68		-1.34* -1.20*	-1.69 -1.55		-1.07* -1.18*	-1.42 -1.53
2	-1.25		-1.04	-1.39		-0.77	-1.12
3	-1.25		-1.00	-1.35		-0.77*	-1.12
4	-1.25		-0.83*	-1.18		-0.94	-1.29

*symmetrischen* Verbindung, sondern vom E-Wert der *vicinalen* Formen (vgl. Tab. 12) aus, um nach der Formel

$$E_b = (E_a + 0.5 \cdot x) \cdot 0.7$$

die gewünschten Größen zu erhalten, so findet man zu große Depressionen, nämlich für die beiden Ketone den Wert  $E = -1.18$ , für den Alkohol den E-Wert  $= -1.11$ .

Es ist demnach der Ausgangs-E-Wert des *vicinalen* Alkohols und Ketons



nachzuprüfen und zwar durch den zahlenmäßigen Vergleich mit den E-Werten des *symmetrischen* Isomeren:

$$\begin{array}{l} \text{Alkohol: } E_{\text{symm.}} + 0.5 \times 3 = E_{\text{vic}} \text{ (vergl. S. 303).} \\ \quad \quad \quad - 1.18 + 1.50 = x \\ \quad \quad \quad E_{\text{vic.}} = + 0.32 \\ \text{Keton: } E_{\text{symm.}} + 0.5 \times 3 = E_{\text{vic.}} \\ \quad \quad \quad - 1.10 + 1.50 = x \\ \quad \quad \quad E_{\text{vic}} = + 0.40. \end{array}$$

Der S. 315 aus den Daten des *asymm.* und *symm.* Trimethylcyclohexans abgeleitete Wert des *vicinalen* Körpers  $E = -0.11$  und  $-0.07$  macht den E-Wert  $+0.26$  für den *vicinalen* Alkohol und das entsprechende *Keton* wahrscheinlich (S. 315). Dieser Wert erreicht einen guten Anschluß an die oben erhaltenen Zahlen.

Die aufgefundenen zahlenmäßigen Beziehungen gestatten, in der Reihe der hydroaromatischen Verbindungen die weitestgehenden Vergleiche der Brechungsponenten anzustellen. Die benutzten optischen Daten beziehen sich, wie eingangs bemerkt, nur auf die *trans*-Isomeren der Reihe. Wie sich die in der vorliegenden Arbeit aufgeführten Beziehungen auch auf das Arbeitsgebiet der hydroaromatischen Raumisomeren übertragen und dort zur Sichtung zugehöriger Isomeren verwenden lassen, wird Gegenstand der nachfolgenden Arbeit sein.

*Soweit ist sichergestellt: Wir sind im Stande, die feinsten Äußerungen des Molekülbaues, wie sie uns der Brechungsponent übermitteln, im Ausdruck des »molekularen Brechungskoeffizienten« uns dienstbar zu machen. Der Vergleich dieses Wertes mit den aus Einzelkonstanten und Bindungsäquivalenten errechneten Größen liefert uns das scharfe Instrument des E-Wertes, der zum Einblick in den Molekülbau, wie als Kriterium des Reinheitsgrades der Substanz ein unschätzbares Mittel darstellt. Die natürliche Äußerung der Struktureigentümlichkeiten*

geschieht im Werte des Brechungsindex selbst. Die Kombination dieser Größe mit dem spezifischem Gewicht in den Refraktionsausdrücken stumpft in Folge des Umstandes, daß Brechungsindex und Dichte durch strukturelle Eigentümlichkeiten angenähert gleichmäßig beeinflusst werden, die Äußerungen der Molekülstruktur nur weitgehend ab und beschränkt deshalb die Anwendung dieser Methode zur Aufklärung des Molekülbaues auf ganz bestimmte Fälle, wie beispielsweise die Systeme mit konjugierten Doppelbindungen.

Königsberg i. Pr., 8. Nov. 1920. Chem. Laboratorium der Albertus-Universität.

### 37. Emil Fromm und Adolf Kohn: Schwefelhaltige Abkömmlinge aus Äthylenchlorhydrin.

[Mitt. aus dem Chem. Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 6. November 1920.)

#### I. Abkömmlinge des Thiodiglykols ( $\omega, \omega'$ -Dioxy-diäthylsulfids.)

Das Thiodiglykol,  $[\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2]_2\text{S}$ , entsteht aus Äthylenchlorhydrin und Schwefelnatrium und ist uns in einem wertvollen Präparat von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ebenso wie reiche Mengen von Äthylenchlorhydrin zur Verfügung gestellt worden. Wir danken auch an dieser Stelle für das freundliche Entgegenkommen der Firma.

#### $\omega, \omega'$ -Dibenzoyldioxy-diäthylsulfid.

Man schüttelt Thiodiglykol mit Benzoylchlorid und Natronlauge und sorgt dabei sehr sorgfältig dafür, daß sich die Temperatur nicht erhöht und daß die Flüssigkeit nicht aufhört, gut alkalisch zu reagieren. Versäumt man diese Vorsicht, so wird die Reaktion leicht stürmisch, und es entsteht dabei das äußerst giftige  $\omega, \omega'$ -Dichlor-diäthylsulfid,  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$ . Bei richtigem Verlauf der Reaktion erhält man die in der Überschrift genannte Verbindung  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , als bald erstarrendes Öl; farblose Krystalle aus verd. Alkohol, Schmp.  $65^\circ$ ; löslich in Eisessig, Äther, Ligroin, Chloroform, unlöslich in Wasser.

0.1449 g Sbst.: 0.3469 g  $\text{CO}_2$ , 0.0721 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1333 g Sbst.: 0.0911 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ . Ber. C 65.45, H 5.45, S 9.69.  
Gef. » 65.31, » 5.56, » 9.38.