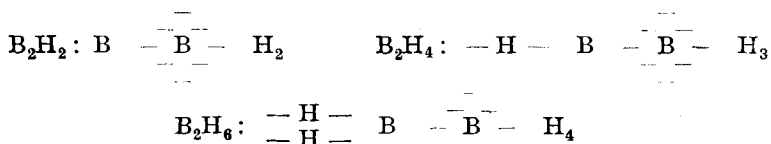
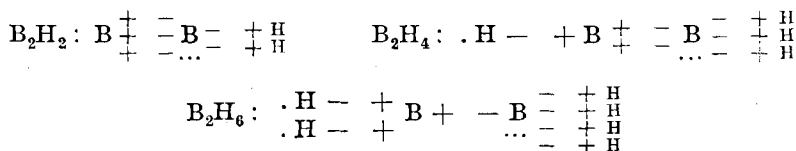


Im übrigen: wer schon annimmt, daß in den Borwasserstoffen positive Wasserstoff-Ionen (evtl. neben negativen) polar gebunden sein können, der muß Verbindungen wie B_2H_2 und B_2H_4 dieselbe Existenz-Möglichkeit zusprechen wie B_2H_6 . In der Ulmannschen Schreibweise würden sich folgende Modelle ergeben:



oder wenn man, um die polare Bindung besser hervortreten zu lassen, die abgegebenen Elektronen mit + (positive Ionen), die aufgenommenen mit - (negative Ionen) und die ureigenen mit \cdot bezeichnet:



Kein Grund wäre einzusehen, warum nur B_2H_6 existiert.

Dresden, 23. April 1927.

237. P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität, II.: Über die optischen Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen¹⁾.

(Eingegangen am 22. März 1927.)

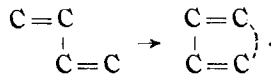
In dieser kurzen Mitteilung will ich ein neues Beispiel für das Auftreten der Periodizität zwischen Derivaten ein und desselben Elementes geben. Diese Periodizität tritt bei Anhäufung und Annäherung mancher Gruppen hervor. Ich prüfte nun die Wirkung dieser Faktoren auf die optischen Eigenschaften ungesättigter Verbindungen, wobei ich hauptsächlich die Bücher von Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen [1912], und Henrich, Theorien der organischen Chemie [1914], benutzte.

Der Übergang vom isolierten System $-C=C-C-C=C$ zum konjugierten $C=C-C=C$ zeigt zweifellos ein Wachsen des gegenseitigen Einflusses doppelter Bindungen. Die Verstärkung dieses Einflusses beim Übergang in das kumulierte System $C=C=C$ unterliegt ebenfalls keinem Zweifel.

Der Übergang zum Benzol zeigt ebenso eine Steigerung des gegenseitigen Einflusses dieser Bindungen. Daß die cyclische Bindung den Einfluß doppelter Bindungen steigert, ist aus Beobachtungen auf einem anderen Gebiete bekannt²⁾. Dieses kann man durch ein stereochemisches Schema erklären:

¹⁾ Frühere Mitteilungen: Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 23 [1925]; B. **59**, 2131 [1926].

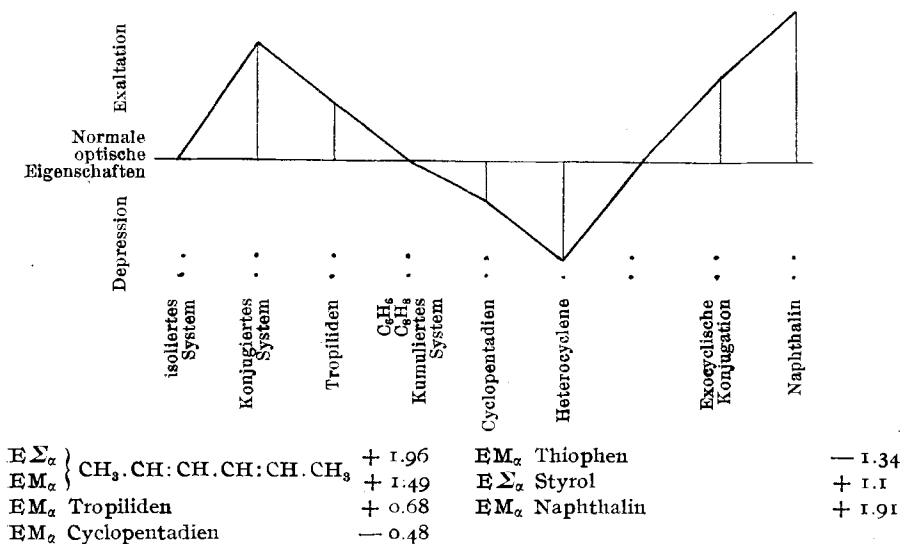
²⁾ B. **39**, 3046 [1906], **47**, 1428, 1435 [1914].



Das Hinzutreten einer neuen Doppelbindung zu dem aromatischen Ring in α -Stellung ergibt eine neue Konjugation und verwandelt die „neutrale Konjugation“ in eine „aktuelle“. In den Heterocyclen Furan, Thiophen, Pyrrol müßte man, dank den Molekulargrößen und Winkelverhältnissen, noch größeren Einfluß der Doppelbindungen erwarten. Im Naphthalin endlich befindet sich die mittlere Doppelbindung nach der Formel von Erlenmeyer in Konjugation mit den Doppelbindungen beider Hälften, und hier erreicht der gegenseitige Einfluß der Doppelbindungen seine maximale Größe.

Somit haben wir eine Reihe Verbindungen vor uns, in deren Molekülen der gegenseitige Einfluß doppelter Bindungen unaufhörlich wächst. Sind nun für diese Reihe die Größen der entsprechenden optischen Eigenschaften festgestellt, so erhalten wir, indem wir sie vereinigen, eine periodische Kurve:

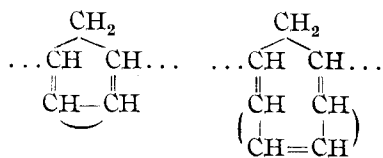
Fig. 1.



Ein paar Bemerkungen werden es ermöglichen, einige Vorzüge der von mir angeführten Regel zu erläutern: Die Übereinstimmung der optischen Eigenschaften des kumulierten Systems und des Benzols beweist die Richtigkeit des Grundgedankens, die optischen Eigenschaften der cyclischen Verbindungen durch die Intensität des gegenseitigen Einflusses doppelter Bindungen zu erklären.

Vergleichen wir Cyclopentadien und Tropiliden: Nach der Theorie der Partialvalenzen von Thiele, welche von manchen zur Erklärung der optischen Eigenschaften angewandt wird³⁾, ergibt sich in beiden Fällen die

³⁾ Henrich, l. c. S. 274.



gleiche Zahl freier Partialvalenzen — dementsprechend müßte eine gleiche Exaltation zu erwarten sein. Die Erwartung bestätigt sich beim Tropoliden, jedoch nicht beim Cyclopentadien, welches sich den Heterocyclen anschließt

und eine Depression zeigt. Diese Verschiedenheit könnte man durch die ungleiche Spannung in diesen Molekülen erklären. Aber solch eine Auslegung ist gewagt, da der Zusammensetzung nach die einander nahe stehenden Substanzen Benzol und Cyclooctatetraen, ungeachtet des Spannungsunterschiedes, dieselben optischen Eigenschaften besitzen; außerdem ist der Unterschied der optischen Eigenschaften zwischen Cyclopentan und Cycloheptan nur gering:

EM_D Cyclopentan $+0.03$; EM_D Cycloheptan -0.11 .

Meiner Auslegung nach erreicht im Molekül des Tropolidens der gegenseitige Einfluß doppelter Bindungen nicht die charakteristische Größe wie bei den aromatischen Verbindungen; er steht in unserer Reihe links vom Benzol, und deshalb zeigt die periodische Kurve für ihn eine Exaltation. Im Molekül des Cyclopentadiens ist der gegenseitige Einfluß der Doppelbindungen größer als der aromatische — er kommt in die Gruppe der Heterocyclene —, und deshalb finden wir hier eine Depression. Meine Erklärung harmonisiert mit dem verschiedenen Charakter der CH_2 -Gruppe im Cyclopentadien und Tropoliden⁴⁾. Eine gewisse Bestätigung findet sie in der Feststellung von Willstätter betr. der Labilität des Moleküls mit konjugierten Doppelbindungen in einer cyclischen Verbindung von 4 Kohlenstoffatomen⁵⁾.

Ein Beispiel für die Anwendung der periodischen Kurve.

Während die Benzol-Derivate meist höhere Exaltation zeigen als das Benzol selbst, ist das beim Naphthalin umgekehrt. Substituenten⁶⁾ wirken im Naphthalin-Molekül mehr deprimierend auf das Brechungsvermögen.

Ich lege diese fundamentalen Tatsachen, im Gegensatz zu den vorhandenen Hypothesen, folgendermaßen aus: Substituenten im Benzol, sowie im Naphthalin beanspruchen vom Kohlenstoff mehr Affinität als Wasserstoff, und der gegenseitige Einfluß doppelter Bindungen wird geringer. Deshalb stehen die substituierten Verbindungen nicht nur beim Benzol, sondern auch beim Naphthalin in unserer Reihe mehr links als die nicht-substituierten.

Solch eine Verschiebung entsteht für Benzol-Verbindungen in dem ansteigenden Teil der periodischen Kurve: Exaltation, für Naphthalin-Verbindungen im absteigenden: Depression.

Die besprochenen Tatsachen stehen außerhalb der Grenzen der Formel-Anwendung.

Odessa, Organ. Laborat. d. Chem. Technikums.

⁴⁾ Thiele, A. **319**, 226 [1901].

⁵⁾ B. **38**, 1992 [1905].

⁶⁾ Henrich, l. c. S. 272.