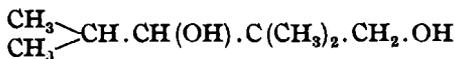


Fortsetzung der



Lösungs- mittel	°/o Glykol	d_4^{20} d. Lsg.	d_4^{20} d. Lösungs- mittels	" der Lösung			
				" α	" D	" β	" γ
Amylalkohol	9.04	0.8226	0.8113	1.40969	1.41160	1.41669	1.42068
Cyclo- hexanon	8.59	0.9477	0.9471	1.44860	1.45094	1.45678	1.46170
Äthylacetat	8.02	0.9014	0.8977	1.37718	1.37873	1.38350	1.38734
Anilin	7.72	1.0157	1.0218	1.56826	1.57481	1.59147	—

Zur Bestimmung des Brechungsindex benutzten wir eine neue Konstruktion des Pulfrich'schen Refraktometers (großes Modell), das eine Vorrichtung zum Einhalten konstanter Temperatur besitzt. Das Wasser wurde aus dem Thermostaten mittels einer Pumpe in den Apparat eingeführt, die so gut funktionierte, daß die Temperatur-Schwankungen im Apparat einige Hundertstel Grad nicht überstiegen.

Die Beobachtungen wurden für die Linien α , β und γ des Wasserstoff-Spektrums und D des Natrium-Spektrums ausgeführt.

Alle beobachteten Werte sind in den Tabellen zusammengefaßt.

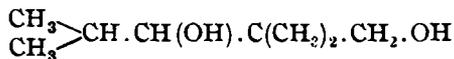
25. Werner Kuhn: Über optische Drehung und chemische Konstitution.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 25. November 1929.)

Es sollen im folgenden bei der Frage nach dem Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und optischem Drehungsvermögen einige physikalische Gesichtspunkte zur Anwendung gebracht werden. Man hat nämlich den Vorgang der Drehung der Polarisations-Ebene als Lichtbrechungs-Erscheinung zu betrachten und wird darum die Beziehungen zwischen Lichtbrechungs-Vermögen und chemischer Konstitution (Molekularrefraktion) verwerten. Darüber hinaus werden wir einige Feststellungen hinzuziehen, die neuerdings über die Größenordnungs-Verhältnisse bei der natürlichen optischen Aktivität gemacht worden sind. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Messungsergebnisse an einfach konstituierten Stoffen im Ultravioletten,

Tabelle 5.



n des Lösungsmittels					M _α	M _D	M _β	M _γ	M _γ -M _α
n _α	n _D	n _β	n _γ						
1.40599	1.40794	1.41290	1.41689	Gef.	41.38	41.44	41.98	42.31	0.93
				Ber. für C ₈ H ₁₈ O ₂	42.01	42.19	42.64	43.01	1.00
				Diff.	-0.63	-0.75	-0.66	-0.70	-0.07
1.44820	1.45054	1.45639	1.46121	Gef.	41.37	41.56	41.99	42.47	1.10
				Ber.	42.01	42.19	42.64	43.01	1.00
				Diff.	-0.64	-0.63	-0.65	-0.54	+0.10
1.37092	1.37248	1.37722	1.38078	Gef.	41.87	42.00	42.38	42.96	1.09
				Ber.	42.01	42.19	42.64	43.01	1.00
				Diff.	-0.14	-0.19	-0.26	-0.05	+0.09
1.57931	1.58597	1.60407	—	Gef.	41.44	41.89	42.06	—	—
				Ber.	42.01	42.19	42.64	—	—
				Diff.	-0.57	-0.30	-0.58	—	—

Arbeiten, die seit einiger Zeit in Gemeinschaft mit Prof. K. Freudenberg und Dr. E. Braun im Gange sind. Einiges Methodische über die Messungen ist bereits mitgeteilt¹⁾; an einzelnen Stoffen erzielte Ergebnisse sollen demnächst veröffentlicht werden; dagegen sind allgemeine Gesichtspunkte vor kurzem dargestellt und modellmäßig begründet worden²⁾.

Bei der Entwicklung der Fragestellung wird es sich darum handeln, daß (§ 1) das optische Drehungsvermögen als zirkulare Doppelbrechung aufzufassen ist, und daß (§ 2) dieser zirkularen Doppelbrechung ein zirkularer Dichroismus entspricht (Cotton-Effekt). Es wird hierdurch ein Zusammenhang des Drehungsvermögens mit dem Absorptions- und Brechungsvermögen der Stoffe hergestellt, und es wird dadurch ermöglicht, Tatsachen aus der Spektroskopie der Moleküle und die Gesetze der Refraktion für die Theorie der optischen Aktivität herbeizuziehen. Insbesondere wird es sich um die Tatsache handeln, daß (§ 3) jeder Gruppe oder jedem Bindungstyp in der Molekel charakteristische Absorptionsgebiete und ein charakteristisches Refraktions-Äquivalent zugehören. Die bereits erwähnten neueren Feststellungen führen dann zu dem Schluß (§ 4), daß die Drehung im Sichtbaren der Hauptsache nach von den im näheren Ultraviolett gelegenen, wenn auch schwächeren Absorptionsgebieten herrührt, so daß man nach Lage und Verhalten der letztgenannten Banden fragen muß, wenn man den Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und chemischen Aufbau diskutieren will. In den nachfolgenden Abschnitten werden dann die Drehungs-Ergebnisse, die (nach Literatur-Angaben) bei besonders einfachen Typen von Verbindungen erhalten worden sind, unter den gewonnenen Gesichtspunkten diskutiert.

¹⁾ W. Kuhn, B. 62, 1727 [1929].

²⁾ W. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. B 4, 14 [1929].

§ 1. Optisches Drehungsvermögen und zirkulare Doppelbrechung.

Die Tatsache, daß das optische Drehungsvermögen als nichts anderes wie als zirkulare Doppelbrechung zu betrachten ist, war schon Fresnel bekannt. Um den Sachverhalt zu übersehen, stellt man zunächst fest, daß ein linear polarisierter Lichtstrahl betrachtet werden kann als die geometrische Superposition zweier zirkularer Strahlen: Wenn an einem gegebenen Punkte der elektrische Vektor der Lichtwelle nacheinander Werte von gleichem absolutem Betrage, aber von verschiedener Richtung annimmt, so wie es in Fig. 1a und b angedeutet ist, so spricht man von zirkular polarisiertem Licht, und zwar stellt 1a einen links, 1b einen rechts zirkularen Strahl dar. Die geometrische Superposition (1c) der beiden Strahlen ergibt, wie man sofort sieht, einen linear polarisierten Strahl mit vertikaler Schwingungsrichtung. Die horizontalen Komponenten der beiden Strahlen heben sich in der Tat jederzeit auf.

Man sieht zweitens, daß dann, wenn die beiden zirkularen Strahlen in der Phase gegeneinander verschoben sind, wenn z. B. der rechts zirkulare Strahl etwas vorseilt (Fig. 2b), die Resultierende nicht mehr eine vertikale, sondern eine etwas gedrehte lineare Schwingung ergibt. Der Drehungswinkel φ ist gleich der Hälfte der Phasen-Verschiebung δ der zirkularen Strahlen. Wenn also ein rechts und ein links zirkularer Strahl mit bestimmter Phase, d. h. wenn ein linearer Strahl bestimmter Polarisationsrichtung, in ein Medium hineingesandt wird, wo die Brechungsindices n_r und n_l für rechts- und links-Licht verschieden sind, so wird sich infolge der ungleichen Geschwindigkeit der Strahlen beim Durchlaufen des Mediums eine Phasen-Differenz δ und damit eine Drehung des polarisierten Lichtstrahles einstellen. Wenn λ_{vac} die Wellenlänge des Lichtstrahles im Vakuum bedeutet, so wird die Drehung pro cm:

$$\varphi = \delta/2 = \pi/\lambda_{vac} (n_l - n_r) \dots \dots \dots (1).$$

Die Drehung erfolgt nach rechts, wenn der rechts zirkulare Strahl vorseilt, wenn also $n_r < n_l$.

Um die Größe der zirkularen Doppelbrechung festzustellen, um die es sich bei flüssigen Verbindungen im allgemeinen handelt, wollen wir annehmen, daß die Drehung in einer Schicht von 1 cm etwa 10^0 betrage für eine Wellenlänge $l = 5000 \text{ \AA}$. Es wird dann $n_l - n_r = \frac{2\pi}{360} \cdot 10 \cdot \frac{5 \cdot 10^{-8}}{\pi} = 2.8 \cdot 10^{-6}$. Man sieht so, daß auch bei sehr stark drehenden Substanzen die zirkulare Doppelbrechung oder der Unterschied $n_r - n_l$ sehr klein ist. Das optische Drehungsvermögen ist ein Effekt, der als eine winzige Störung der gewöhnlichen Brechungs-Erscheinungen zu betrachten ist.

§ 2. Drehungsvermögen und Cotton-Effekt.

Die Tatsache, daß die optische Aktivität als Lichtbrechungs-Erscheinung zu bewerten ist, tritt nochmals deutlich hervor in ihrer Beziehung zum sog. Cotton-Effekt. Es wurde nämlich zuerst von Cotton*) an alkalischen Lösungen von weinsaurem Kupfer und Chrom beobachtet, daß einerseits das Drehungsvermögen dieser Lösungen in der Nähe der in Sichtbaren

*) Cotton, Ann. Chim. Phys. [7] 8, 347 [1896].

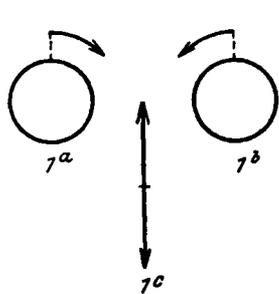


Fig. 1.

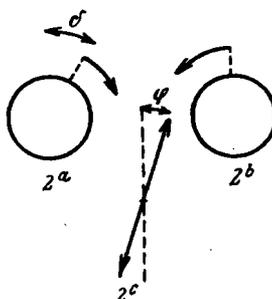


Fig. 2.

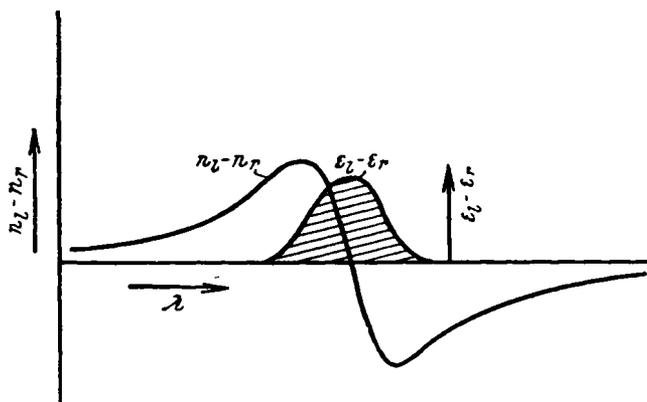


Fig. 3.

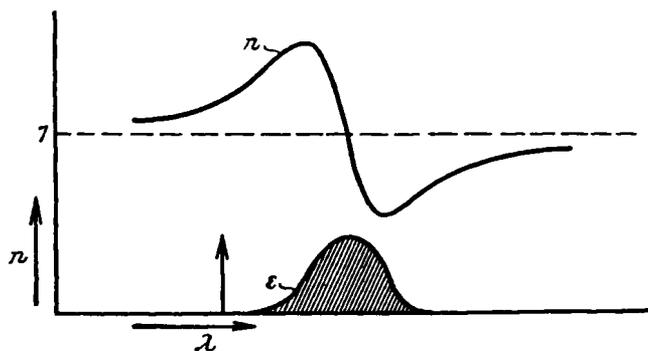


Fig. 4.

liegenden Absorptionsbanden einen charakteristischen anomalen Verlauf nimmt, und daß zweitens ein *rechts-* und *links-*zirkularer Strahl innerhalb eben dieser Absorptionsbanden in verschiedenem Maße absorbiert werden. Der Zusammenhang ist aus Fig. 3 ersichtlich, wo einerseits die Differenzen der Absorptionskoeffizienten $\epsilon_r - \epsilon_l$ in willkürlichem Maße, andererseits die Drehungen (bzw. $n_l - n_r$) in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen sind.

Der Cotton-Effekt ist später von verschiedenen Autoren an anderen Stoffen ebenfalls beobachtet worden. Namentlich ist von Tschugaeff*) gezeigt worden, daß die Eigenschaft einiger Stoffe, in verschiedenen Lösungsmitteln ein ganz anderes Drehungsvermögen aufzuweisen, damit im Zusammenhang steht, daß die Absorptionsbanden der Moleküle durch die Lösungsmittel in verschiedenem Maße verschoben werden. Mit der Verschiebung der Banden wandert eben das Zentrum der anomalen Rotation, und damit wird die Drehung, besonders in den nächst gelegenen Spektralgebieten, geändert.

Nun hat die Fig. 3, die den Zusammenhang zwischen Zirkular-dichroismus und zirkularer Doppelbrechung darstellt, wie schon Cotton bemerkte, genau denselben Charakter wie das Bild 4, das den Zusammenhang zwischen den gewöhnlichen Brechungskoeffizienten n eines Stoffes und dem Absorptionskoeffizienten ϵ des Stoffes darstellt ($\epsilon = 1/d \ln J_0/J$; d ist die Schichtdicke in cm).

Quantitativ ist der Zusammenhang zwischen dem gewöhnlichen Brechungskoeffizienten und der Absorption z. B. bei Gasen ($n - 1 \ll 1$) gegeben durch:

$$n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{\pi m} \sum \frac{f_k}{\nu_k^2 - \nu^2} \dots \dots \dots (2).$$

Es ist dabei N die Zahl der Atome pro Volumen-Einheit, e die Ladung, m die Masse eines Elektrons; die ν_k sind die Frequenzen der verschiedenen Absorptionslinien, und der Faktor f_k hängt mit der Stärke der Linien zusammen durch:

$$\int \epsilon d\nu = N f_k \frac{\pi e^2}{mc} \dots \dots \dots (3).$$

Das Integral links ist über die k te Absorptionslinie zu erstrecken.

Für Flüssigkeiten, wo bekanntlich $n - 1$ nicht mehr klein gegen 1 ist, verwandelt sich die Formel (2) nach der Theorie von Lorenz-Lorentz in:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{Ne^2}{3 \pi m} \sum \frac{f_k}{\nu_k^2 - \nu^2} \dots \dots \dots (4)$$

bzw. in das entsprechende Integral.

Auf Grund der Formel (2) würde es nahe liegen, die Frequenz-Abhängigkeit von $n_l - n_r$ darzustellen durch:

$$(n_r^2 - 1) - (n_l^2 - 1) \approx 2(n_r - n_l) = \text{konst.} \sum \frac{a_k}{\nu_k^2 - \nu^2}.$$

Die Formel stellt in der Tat die Magnetorotation in Gasen genau dar.

Nach einer Betrachtung von Born, auf die wir noch zurückkommen, ist indessen dieser Ansatz im Falle der natürlichen optischen Aktivität nicht richtig. Man hat anstatt dessen:

$$n_l - n_r = \frac{Ne^2}{2 \pi m} \sum \nu \frac{b_k}{\nu_k^2 - \nu^2} \dots \dots \dots (5).$$

also das Hinzutreten eines Faktors ν im Zähler des rechts stehenden Ausdrucks.

*) vergl. z. B. B. 42, 2244 (1909).

Man kann zeigen *), daß die Konstanten b mit dem Zirkular-dichroismus quantitativ zusammenhängen, indem man statt (5) setzen kann:

$$n_l - n_r = \frac{Ne^2}{2\pi m} \sum \frac{\nu}{\nu_k} \cdot \frac{f_k \text{ links} - f_k \text{ rechts}}{\nu_k^2 - \nu^2} \dots \dots \dots (6),$$

wobei

$$(f_k \text{ links} - f_k \text{ rechts}) N \frac{\pi e^2}{mc} = \int (\epsilon_l - \epsilon_r) d\nu \dots \dots \dots (7).$$

Das Integral ist über die (schmal gedachte) k 'te Absorptionslinie zu erstrecken. Zur Bequemlichkeit für die spätere Diskussion setzen wir $\frac{f_k \text{ links} - f_k \text{ rechts}}{f_k} = g_k$ und bezeichnen diese Größe als Anisotropie-Faktor der k 'ten Absorptionsbande. Man hat dann anstatt (6) und (7):

$$n_l - n_r = \frac{Ne^2}{2\pi m} \sum \frac{\nu}{\nu_k} \cdot \frac{f_k g_k}{\nu_k^2 - \nu^2} \dots \dots \dots (8)$$

und:

$$f_k g_k \cdot N \frac{\pi e^2}{mc} = \int \frac{\epsilon_l - \epsilon_r}{\epsilon} \epsilon d\nu \dots \dots \dots (9).$$

Man kann theoretisch begründen, daß $\frac{\epsilon_l - \epsilon_r}{\epsilon}$ im Inneren einer schmalen (von außen nicht gestörten!) Bande konstant ist (im Innern einer breiten Bande ist sie allgemein proportional ν). Man sieht jetzt durch Vergleich von (9) mit (3) sofort, daß:

$$\frac{\epsilon_l - \epsilon_r}{\epsilon} = g_k \dots \dots \dots (10).$$

Der Anisotropie-Faktor ist also nichts anderes als der relative Unterschied der Absorption einer Bande gegenüber rechts und links zirkularem Licht.

Sowohl in der Formel (2) für die gewöhnliche Brechung, wie in Formel (8) für die Rotation stellen die ν_k die Frequenzen dar, wo die Stoffe selektive Absorption zeigen. Genau so wie die gewöhnliche Dispersion, so muß also auch die optische Aktivität von der Lage (ν_k) (und Stärke (f_k) und nach (9) noch vom Anisotropie-Faktor g_k) der dem Molekül zugehörigen Absorptionsbanden abhängig sein.

§ 3. Absorption und Refraktion einzelner Atomgruppen.

Sowohl bei der Untersuchung der Absorptionsspektren, wie auf dem Gebiete der Refraktion ist eine gewisse Additivität festgestellt worden, deren innerer Zusammenhang auf Grund der Formeln (2) leicht zu verstehen ist. Alle Verbindungen mit einer aldehydischen oder Keton-CO-Bindung enthalten z. B. ein Absorptionsband bei $\lambda = 2800 \text{ \AA}$, und die Verbindungen mit einer C:C-Doppelbindung absorbieren bei ca. 2200 \AA . Die Banden können je nach Art der übrigen Substituenten mehr oder weniger verschoben werden; sie bleiben aber für die CO-Gruppe bzw. für die C:C-Bindung charakteristisch. In solcher Weise wird durch jede Gruppe bzw. durch jede Bindungsart eine Anzahl von Absorptions-Frequenzen und Absorptions-Intensitäten in die Molekel hineingetragen. In der ersten Näherung sind die ν_k und f_k unabhängig von den übrigen, noch vorhandenen Substi-

*) W. Kuhn, l. c.

tuenten. Dies ist der tiefere Grund für die Gültigkeit des Gesetzes der Additivität der Molekularrefraktion. Man erkennt ja aus Formel (2), daß die Refraktion mit den Größen $\frac{f_k}{\nu_k^2 - \nu^2}$ additiv zusammenhängt.

In quantitativer Hinsicht ist das Beispiel der CO-Bande bei 2800 Å und der C:C-Bande bei 2200 Å zur Erläuterung der Additivität der Molekularrefraktion nicht sehr günstig. Der Intensitäts-Faktor f_k , berechnet aus der Absorption nach Formel (3), z. B. der C:O-Bande in Aceton beträgt nämlich etwa $\frac{1}{1000}$, während die Intensitäts-Faktoren für die im äußeren, nicht mehr zugänglichen Ultraviolett liegenden Banden von der Größenordnung 1–10 werden. Die schwachen, nahe am Sichtbaren liegenden Banden, wie sie in den meisten Molekülen vorkommen, spielen also für die Refraktion keine große Rolle, und es sind besonders sorgfältige Untersuchungen³⁾ notwendig gewesen, um zu zeigen, daß ihr Einfluß trotzdem und tatsächlich vorliegt. Beim optischen Drehungsvermögen zeigt sich, daß die Verhältnisse insofern anders liegen, als auch die schwachen, und zwar gerade die schwachen, nahe am Sichtbaren gelegenen Banden oft sehr wesentlich zur beobachtbaren Drehung im optischen Bereich beitragen.

Der Grund hierfür wird im nächsten Abschnitt besprochen werden. Jedenfalls aber besteht nach dem Obigen die Möglichkeit, die optische Aktivität auf Beiträge einzelner Absorptionsbanden*) und die letzteren auf bestimmte Substituenten zurückzuführen. Wir müssen darauf verzichten, die Drehung für die ganze asymmetrische Verbindung durch ein einziges Asymmetrieprodukt darstellen zu wollen. Wir kommen vielmehr zu der Fragestellung: Wie ist der dem einzelnen Substituenten zugehörige Summand zu ermitteln, oder wieso kommt es, daß eine Bande, die einem bestimmten Substituenten zugehört, im Sinne von Formel (8) und (10) anisotrop wird?

Die Ursache liegt in der Störung, die durch die übrigen Substituenten an der hervorgehobenen Gruppe erzeugt wird.

Wir kommen damit auf eine schon eingangs gemachte Feststellung zurück, welche lautete, daß die optische Aktivität nur eine kleine, den gewöhnlichen Brechungs-Erscheinungen überlagerte Störung sein kann. Die Anschauung, daß die optische Aktivität auf eine Wechselwirkung der Bestandteile der Molekel zurückzuführen ist, ist zuerst von Born⁴⁾ und Oseen⁵⁾ entwickelt worden.

§ 4. Wechselwirkung der Molekül-Bestandteile.

Die Bornsche Betrachtung geht von der Annahme aus, daß in der Molekel eine Anzahl von Teilchen, z. B. 4, durch quasi-elastische Kräfte an Ruhelagen gebunden sind, und daß zwischen den Teilchen sog. Kopplungskräfte wirksam sind. Das letztere bedeutet, daß in dem Falle, wo z. B. die erste Partikel aus der Ruhelage verschoben ist, Kräfte auch auf

³⁾ H. Voellmy, Ztschr. physikal. Chem. **127**, 305 [1927].

⁴⁾ Eine solche Auffassung ist zum Teil schon von andern Autoren vorgeschlagen worden; vergl. namentlich T. M. Lowry u. J. Cutter, Journ. chem. Soc. London **127**, 604 [1925].

⁵⁾ M. Born, Physikal. Ztschr. **16**, 251 [1915]; Ann. Physik **55**, 177 [1918].

⁶⁾ C. W. Oseen, Ann. Physik **48**, 1 [1915].

die übrigen Partikel, nicht nur auf die erste, ausgeübt werden. Die Kraft, die auf eine herausgegriffene Partikel wirkt, ist damit von den Verrückungen der sämtlichen, im Molekül gebundenen Partikeln abhängig. Als sehr wichtiger Punkt kommt noch hinzu, daß die Abmessungen der Molekel nicht als verschwindend klein gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes zu betrachten sind, so daß die verschiedenen Teile der Molekel zu verschiedenen Zeiten von der Lichtwelle getroffen werden. Die Berechnung der optischen Aktivität besteht dann darin, daß zunächst bei gegebener Orientierung der Molekel die Schwingung, bzw. das elektrische Moment berechnet wird, das die Molekel unter der Einwirkung eines rechts oder links zirkularen Lichtstrahles annimmt. Man erhält daraus leicht den Brechungsindex und hieraus weiter gemäß (1) die optische Aktivität (Formel 5).

Die modellmäßige Diskussion der allgemeinen Formeln ist undurchsichtig. Erst an einem sehr vereinfachten Beispiel läßt sich, wie wir glauben, das an der optischen Aktivität Wesentliche in einfacher Weise anschaulich machen. Es kommt darnach eine maximale optische Aktivität unter der Bedingung zu stande, daß dann, wenn in einem Molekülteil eine elektrische Ladung in bestimmter Richtung verschoben wird, die Koppelungskräfte in solcher Weise wirksam werden, daß in entfernt liegenden Molekülteilen andere Ladungen verschoben werden, und zwar in einer zur erstgenannten Richtung senkrechten Richtung (gewinkeltes Streumoment). Wenn die Richtungen der zwangsweise verknüpften Verschiebungen (elektrische Streumomente einer hervorgehobenen Eigenschwingung) nicht senkrecht, sondern schief zueinander stehen, so verringert sich die optische Aktivität entsprechend. Mit Bezug auf die Einzelheiten der Betrachtung kann auf die zitierte Arbeit²⁾ verwiesen werden. Hier sollen nur noch zwei Punkte als Ergebnisse der weiteren Betrachtung berührt werden, da sie für die Diskussion von Drehungsvermögen und Konstitution verwertet werden sollen.

1. Summen-Beziehung für die Parameter der optischen Aktivität.

Aus der Beziehung (8) ersieht man, daß der Beitrag einer Bande zur optischen Aktivität erstens von der Lage der Absorptionsstelle (ν_k), dann aber namentlich vom Produkt der Stärke (f_k) in den Anisotropie-Faktor (g_k) abhängig ist. Wenn der Drehungsbeitrag für sichtbares Licht gesucht wird, die Absorptionsbanden aber im Ultraviolett liegen, so sind die ν_k alle größer als ν , und die Nenner tragen deshalb identisches Vorzeichen. Ebenso sind die f_k (Formel 3) ihrer Natur nach alle positiv. Die g_k dagegen können positiv oder negativ sein, je nachdem in (10) ϵ_1 größer oder kleiner als ϵ_r , ob *links*-zirkulares Licht oder *rechts*-zirkulares Licht stärker absorbiert wird. Man kann sich fragen, ob die Anisotropie-Faktoren der einzelnen Banden unabhängig voneinander sind, oder ob zwischen den einzelnen Banden Beziehungen bestehen. Die theoretische Behandlung der Frage zeigt, daß Beziehungen in der Tat vorhanden sind; sie können insofern auch als empirisch belegt betrachtet werden als Feststellungen über den Drehungsverlauf im Ultraviolett zunächst solche Beziehungen vermuten ließen und dadurch die theoretische Behandlung argregiert haben. Es läßt sich begründen, daß die Anisotropie-Faktoren für die verschiedenen Banden nicht identisches Vorzeichen besitzen können,

daß diese Faktoren teils positiv, teils negativ sein müssen in solcher Weise, daß in (5) oder (8):

$$\sum_k \frac{f_k g_k}{\nu_k} = \sum_k b_k = 0 \dots \dots \dots (II)$$

wird. Für den Vergleich zwischen gewöhnlicher Brechung und optischer Aktivität ergibt sich hieraus der Unterschied: Für die gewöhnliche Brechung liefern die sämtlichen, im Ultravioletten liegenden Banden Beträge vom selben Vorzeichen, denn die Intensitätsfaktoren in (2) sind sämtlich positive Größen. Wenn dagegen die Rotation gemäß (5) berechnet wird, so wird und muß sich der Beitrag verschiedener Banden teilweise aufheben, denn die Nenner in (5) sind sämtlich vom selben Vorzeichen, die Zähler aber bald positiv, bald negativ (es ist die Summe der Zähler sogar gleich Null).

Es folgt daraus einerseits, daß es unrichtig sein muß, zu versuchen, die Rotationsdispersion in einem größeren Spektralbereich etwa nach (5) unter Einsetzung einer einzigen Frequenz ν_k und zugehörigem b_k , darzustellen. Wenn b_k z. B. positiv ist, so folgt ja aus (II) sofort, daß mindestens noch eine andere Bande existieren muß, für die b dem Betrage nach gleich b_k , aber negativ ist. Wichtiger noch als dieses ist die an (II) anzuknüpfende Forderung, oder Erwartung, daß die Drehungsbeiträge der im äußersten Ultraviolet gelegenen Banden sich zum großen Teil wegheben werden, und daß darum den im näheren Ultraviolet gelegenen Banden für die Drehung im Sichtbaren erhöhte Bedeutung zukommt. In der Tat wird ja für diese Banden der Nenner in (5) klein und der Drehungsbeitrag schon infolgedessen bei gegebenem b_k vergrößert werden.

2. Abhängigkeit des Anisotropie-Faktors von der Stärke der Banden.

Der Schluß auf die erhöhte Wichtigkeit der schwachen Banden bedarf noch einer besonderen Ergänzung. Sie betrifft die Abhängigkeit des Anisotropie-Faktors von der Stärke der Banden. Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß die f_k -Werte für die in der Nähe des Sichtbaren liegenden ultravioletten Banden in der Regel sehr kleine Werte besitzen, und infolgedessen für die gewöhnliche Refraktion nach (2) nur eine sehr kleine Rolle spielen. Für die optische Aktivität ist nach (8) nicht f_k , sondern dessen Produkt mit dem Anisotropie-Faktor g_k maßgebend, und es läßt sich theoretisch wie empirisch zeigen, daß g_k im allgemeinen für die schwachen Banden (kleines f_k) viel größere Werte als für die starken Banden annimmt, und zwar in solcher Weise, daß schon für recht schwache Banden der Wert des Produktes $f_k g_k$ dem Werte, den das Produkt bei starken Banden erhält, nahe kommt.

Die beiden Aussagen zusammen, daß erstens die Beträge der b_k in (5) für schwache und starke Banden nicht sehr stark verschieden sind, und daß die b_k zweitens wechselnde Vorzeichen tragen müssen, haben zur Folge, daß man offenbar auf die schwachen, zunächst am Sichtbaren gelegenen Banden bei der Diskussion des Drehungsvermögens besonders großen Wert zu legen hat.

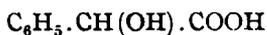
Es würde verfrüht sein, für kompliziertere Moleküle das Drehungsvermögen auf Grund einer angenommenen Konfiguration durch Abschätzung

der zwischen den Molekülteilen vorhandenen Koppelung theoretisch ermitteln zu wollen. Wir werden den umgekehrten Weg einschlagen und versuchen, die Regeln, nach denen die Anisotropie einzelner Substituenten durch die Nachbar-Substituenten erzeugt wird, mehr empirisch aufzusuchen.

Wenn man nach dem Drehungsvermögen einer Verbindung fragt, wird man der Reihe nach die einzelnen Substituenten vornehmen und untersuchen, wo die respektiven Absorptionsstellen liegen und in welcher Weise die Banden gerade dieser Substituenten durch die Anwesenheit der übrigen Substituenten beeinflußt werden. Die Gesamtdrehung ist die Summe der so für die einzelnen Bestandteile ermittelten Beiträge. Den Banden, die nahe am Sichtbaren liegen, ist besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Anwendung auf die Erfahrung.

Es kann der Besprechung einzelner Fälle eine Bemerkung vorausgeschickt werden betreffend die Abhängigkeit der Wechselwirkung verschiedener Gruppen vom gegenseitigen Abstand. Es ist genugsam bekannt, daß das Drehungsvermögen einer Verbindung, die z. B. eine Phenylgruppe enthält, umso größer ist, je näher die genannte Gruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom angebracht ist. Das geht ja z. B. aus dem folgenden Vergleich hervor:



$$[\text{M}]_D = 153^\circ$$

Mandelsäure



$$[\text{M}]_D = 18.5^\circ$$

α -Oxy- β -phenyl-propionsäure ⁶⁾

Es bedeutet dies offenbar, daß die Anisotropie, die die umgebenden Substituenten an den Banden eines hervorgehobenen Substituenten erzeugen, rasch abnimmt, wenn dessen Entfernung vom asymmetrischen Zentrum anwächst. Es kann also leicht vorkommen, daß ein Substituent, der nicht direkt am asymmetrischen Zentrum sitzt, zwar Banden von erheblicher Intensität nahe am Sichtbaren besitzt, daß aber deren *fg*-Werte, eben wegen der größeren Entfernung, überaus klein sind, und daß darum der Drehungsbeitrag des Substituenten zurückbleibt hinter dem Drehungsbeitrag anderer, schwächer absorbierender Gruppen, die direkt am asymmetrischen Zentrum gebunden sind.

a) Einfache Carbinole.

Wenn wir nach dem Drehungsvermögen der einfachsten Carbinole (R)(R')(R'')C.OH fragen, so werden wir zunächst vermuten, daß die am aktiven Kohlenstoffatom befindliche Hydroxylgruppe in quantitativer Hinsicht am meisten zum Drehungsvermögen dieser Verbindungen im Sichtbaren beiträgt. Die Absorptionsbanden der Hydroxylgruppe sind nämlich dem Sichtbaren näher gelegen als die der aliphatischen Alkyle R, R', R''. Wir möchten es für wahrscheinlich halten, daß diese Vermutung zutrifft, und daß dementsprechend das Drehungsvermögen dieser Alkohole im Ultravioletten in normaler Weise ansteigt bis zum Durchgang durch die erste Hydroxyl-Bande.

⁶⁾ Mc Kenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London **97**, 1355 [1910].

Mit vollständiger Sicherheit läßt sich die Behauptung nicht aufstellen, denn ein rein aliphatischer Kohlenwasserstoff wie Methyl-äthyl-propylmethan besitzt ein Drehungsvermögen⁷⁾ $[\alpha]_D = \pm 9.5^0$, das nicht allzuviel zurücksteht hinter dem von Methyl-äthyl-carbinol⁸⁾: 13.9^0 . Dies bedeutet ja, daß der Beitrag eines aliphatischen Alkyls, trotzdem die Anisotropie der verschiedenen Alkyl-Banden teilweise entgegengesetztes Vorzeichen trägt, etwa von derselben Größenordnung sein kann wie der Beitrag der Hydroxylgruppe. Es ist also die Möglichkeit offen zu lassen, daß bei den sekundären und tertiären Alkoholen das Drehungsvermögen auch wesentlich von der Anisotropie der Alkylreste, und zwar des schwersten unter den vorhandenen Alkylresten, oder den Absorptionsbanden des asymmetrischen C-Atoms selber mitbeeinflußt wird.

Beim Übergang vom Alkohol zum entsprechenden Alkylchlorid, -bromid und -jodid läßt sich die Behauptung, das Drehungsvermögen rühre wesentlich von der Anisotropie der Halogen-Banden her, mit wachsender Sicherheit aufstellen. Das Drehungsvermögen der Halogenide⁹⁾ nimmt nämlich in der angegebenen Reihenfolge zu:

β -Oxy-octan	$M_D = 13.7$
β -Chlor-octan	„ = 30.4
β -Brom-octan	„ = 53.0
β -Jod-octan	„ = 90.4

Die Zahlenwerte für die Halogenide stellen dabei nur Mindestzahlen dar, indem man, mit Ausnahme vom Bromid¹⁰⁾, nicht sicher ist, ob es sich um Enddrehungen handelt. Die Reihe entspricht genau der Tatsache, daß die langwelligsten Absorptionsbanden der Halogenide in der Reihenfolge Cl, Br, J sich von den Alkyl-Banden entfernen und dem Sichtbaren entgegenrücken.

Bei den sekundären und tertiären Alkylhalogeniden, und vielleicht auch bei den Alkoholen, rührt also die Drehung im Sichtbaren größtenteils von der Anisotropie eines einzigen Substituenten her. Die Frage nach Konfiguration und Drehung reduziert sich hier auf das Problem: Nach welcher Gesetzmäßigkeit wird den Hydroxyl- bzw. den Halogen-Banden die Anisotropie durch die verschiedenen Alkyle aufgeprägt?

Diese Funktion eines Substituenten, durch Wirkung vorhandener Kopplungskräfte einer gegebenen Bande eines anderen Substituenten eine Anisotropie zu erteilen, werden wir als *vizinale Wirkung* bezeichnen, also eine Beeinflussung der fremden Nachbarn. Das Ergebnis, daß die Absorptionsbande eines Substituenten selber durch die *vizinale Wirkung* der Nachbar-Substituenten anisotrop wird, werden wir als *induzierte Anisotropie* der Bande bezeichnen.

⁷⁾ Marckwald, B. **37**, 1035 [1904].

⁸⁾ Pickard u. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **99**, 45 [1911].

⁹⁾ Pickard u. Kenyon, l. c.

¹⁰⁾ Pickard u. Kenyon, B. **45**, 1592 [1912].

Es scheint nun, daß man die gestellte Frage allgemein dahin beantworten kann, daß die Verbindung positiv dreht, wenn die R-Alkyle bedeuten und $R'' > R' > R$ ist. Für die einfachsten Fälle:

R'	CH ₃ ¹¹⁾	CH ₃ ¹²⁾	C ₂ H ₅ ¹³⁾
R.C.OH	H.C.OH	H.C.OH	und H.C.OH
R''	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
(I)	(+)	(+)	(+)
	Methyl-äthyl- carbinol	Methyl-propyl- carbinol	Äthyl-propyl- carbinol

ist der Beweis für die Konfiguration durch Levene und seine Mitarbeiter gegeben worden durch mittelbaren Anschluß an die *d*-Glucose.

COH
H.C.OH
OH.C.H
H.C.OH
H.C.OH
CH₂.OH

Die angegebenen Formeln sind also Konfigurationsformeln und beziehen sich auf die nebenstehende für *d*-Glucose festgelegte Schreibweise.

Die Drehung der weiteren Alkohole schließt sich an die angegebenen Beispiele gleichmäßig an, so daß wohl am Konfigurations-Zusammenhang kaum gezweifelt werden kann: Es sind nämlich die Drehungen nach Pickard und Kenyon¹⁴⁾:

Methyl-äthyl-carbinol ..	M _D = 10.3	Äthyl-äthyl-carbinol ..	M _D = 0
Methyl-propyl-carbinol = 12.1	Äthyl-propyl-carbinol = 2.0
Methyl-butyl-carbinol = 11.8	Äthyl-butyl-carbinol = 9.4
Methyl-amyl-carbinol = 12.0	Äthyl-amyl-carbinol = 10.7
Methyl-hexyl-carbinol = 12.7	Äthyl-hexyl-carbinol = 10.6
usw.		usw.	
Methyl-undecyl-carbinol = 14.14	Äthyl-undecyl-carbinol = 12.6

Diese Regel ist auch neuerdings von Levene und Haller erkannt und durch weitere Beispiele bestätigt worden:

CH ₃ ²⁷⁾	CH ₃ ²⁷⁾	CH ₃ ³³⁾	CH ₃ ³³⁾
H.C.OH	H.C.OH	[CH ₂] ₂	CH ₂
[CH ₂] ₃	[CH ₂] ₅	H.C.OH	H.C.OH
CH	CH ₃	[CH ₂] ₃	C ₄ H ₉
[CH ₃] ₂	(+)	CH ₃	(+)
(+)		(+)	

Das Ergebnis der vizinalen Wirkung dreier Alkyle auf die am optisch aktiven Kohlenstoffatom sitzende Hydroxylgruppe ist also bei gegebener Anordnung durch die relative Größe von R, R', R'' dem Vorzeichen nach bestimmt.

¹¹⁾ P. A. Levene, A. Walti u. H. I. Haller, Journ. biol. Chem. **71**, 465 [1927].

¹²⁾ P. A. Levene u. H. I. Haller, Journ. biol. Chem. **77**, 555 [1928].

¹³⁾ P. A. Levene u. H. I. Haller, Journ. biol. Chem. **76**, 416 [1927].

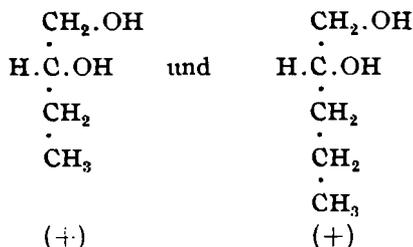
¹⁴⁾ Pickard u. Kenyon, Journ. chem. Soc. London I. c. u. **103**, 1923 [1913].

b. Substituierte Alkohole.

Es soll versucht werden, auch solche Alkohole in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, wo noch das Hydroxyl am optisch aktiven Kohlenstoffatom hängt, wo aber die Alkyle R, R' und R'' mit weiteren Substituenten behaftet sind. Wir betrachten zuerst das Propylenglykol: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Wir finden zwei Hydroxylgruppen, welche natürlich in ungefähr demselben Spektralbereich absorbieren. Da nun aber die eine der Hydroxylgruppen direkt am aktiven Kohlenstoffatom sitzt, so werden wir erwarten, daß die Anisotropie dieses Hydroxyls besonders groß sein wird. Die primäre Hydroxylgruppe wird natürlich auch anisotrop sein, aber bedeutend schwächer.

Ihre induzierte Anisotropie wird für das Vorzeichen der Drehung nicht entscheidend sein. Wir haben also nach der vizinalen Wirkung zu fragen, die von den umgebenden Resten auf das mittelständige Hydroxyl ausgeübt wird. Wir schließen aus der Tatsache, daß die nebenstehende Konfiguration¹⁵⁾ positiv dreht, darauf, daß die Wirkung der $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ -Gruppe auf das benachbarte Hydroxyl dieselbe ist wie die eines größeren Alkylrestes.

Es ist interessant, das 1,2-Dioxy-propan mit dem 1,2-Dioxybutan zu vergleichen. Es zeigt sich nämlich, daß die Konfiguration und Drehung dieser beiden letzten Verbindungen^{16, 17)}:



so beschaffen ist, daß man nach (I) in der Aufstellung der Reihenfolge R, R', R'' das Radikal $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ als kleiner als C_2H_5 und C_3H_7 , zu betrachten hätte. Soeben war aber festgestellt worden, daß in dem eben angegebenen Sinne $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ als größer als CH_3 zu betrachten ist. Es wäre also $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ als zwischen CH_3 und C_2H_5 stehend zu betrachten. Wir werden dieser Regel in einem zweiten Beispiel wieder begegnen.

Auch die positive Drehung¹⁸⁾ von A) (s. S. 203) möchten wir in ähnlicher Weise auffassen, indem die Aminogruppe nicht sehr stark und in dieser Stellung wahrscheinlich nur schwach anisotrop absorbiert.

Wenn man Propylenglykol in dem Sinne verändert, daß man die primäre Hydroxylgruppe noch weiter vom aktiven Kohlenstoffatom wegwandern läßt, so kann die Aussage, daß nur die am aktiven Zentrum gebundene Hydroxylgruppe stark anisotrop wird, mit noch größerer Sicherheit gemacht werden. In der Tat drehen ja auch B und C positiv, indem die Gruppen

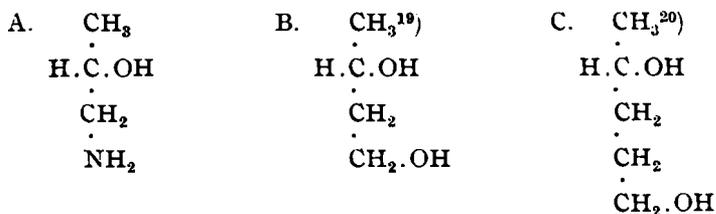
¹⁵⁾ P. A. Levene u. A. Walti, Journ. biol. Chem. **68**, 415 [1926].

¹⁶⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **74**, 343 [1927].

¹⁷⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **77**, 555 [1928].

¹⁸⁾ P. A. Levene u. A. Walti, Journ. biol. Chem. **68**, 415 [1926].

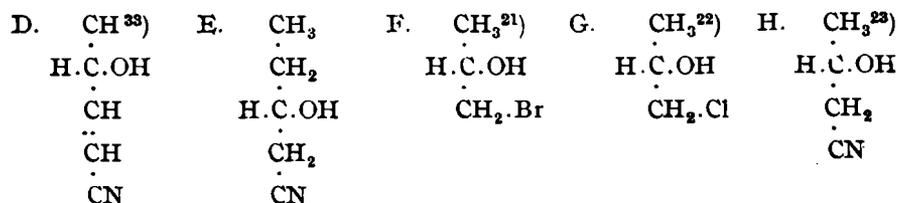
—CH₂.CH₂.OH, bzw. —CH₂.CH₂.CH₂.OH, in bezug auf die Störungen, die sie hervorrufen (vizinale Wirkung) (oder ev. die an ihnen hervorgerufen werden) als größere Alkylreste betrachtet werden können.



Diese Bemerkungen stehen wohl in engem Zusammenhang mit den Hudsonschen Regeln in der Zucker-Chemie. Sie sagen, in der hier benützten Sprechweise, aus, daß die Störungswirkung der Reste R' und R'', die beide hydroxylhaltige Ketten darstellen, auf ein am hervorgehobenen aktiven Kohlenstoffatom sitzendes Hydroxyl „paraffin-artig“, von der räumlichen Konfiguration von R' und R'' unabhängig, nur von der „Größe“ von R' und R'' abhängig ist.

Wenn wir vom Propylenglykol zum 1-Brom-2-oxy-propan übergehen, so komplizieren sich die Verhältnisse etwas. Das Brom, das zwar weiter vom aktiven Kohlenstoffatom entfernt sitzt, absorbiert zwar weniger ausgesprochen anisotrop, aber stark und nahe am Sichtbaren, viel näher als die Hydroxylgruppe. Die Drehung dürfte hier im wesentlichen durch die aufgeprägte Anisotropie von zwei am aktiven Kohlenstoffatom sitzenden Resten bedingt werden.

In der Tat zeigen Verbindungen, die stark absorbierende Gruppen in der Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms tragen, ein teilweise abweichendes Verhalten. Die Verbindungen D) und E) drehen z. B. negativ, während andere Verbindungen, wie I), G) und H), positiv drehen. Das Er-



gebnis bei —CH₂.Cl, —CH₂.Br könnte man natürlich so deuten, als ob diese Gruppen in Bezug auf die vizinale Wirkung sich wie größere Alkyle benehmen würden und selber praktisch frei von induzierter Anisotropie seien. Wir möchten in diesem Punkte vorsichtig sein und annehmen, daß diese Gruppen auch vermöge der ihnen aufgeprägten Anisotropie wesentlich mit zum Drehungsvermögen beitragen. Im Falle der Doppelbindung kann n.a.

¹⁹⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **74**, 343 [1927].

²⁰⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **77**, 555 [1928].

²¹⁾ P. A. Levene u. A. Walti, Journ. biol. Chem. **68**, 415 [1926].

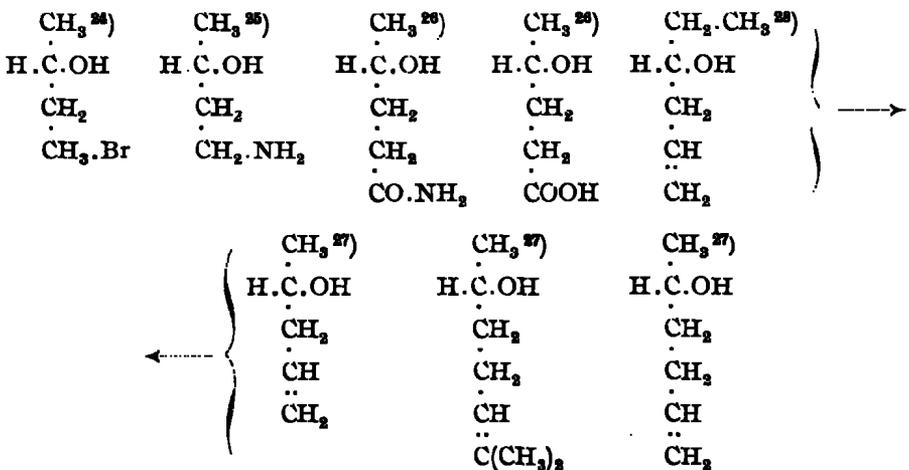
²²⁾ P. A. Levene u. A. Walti, Journ. biol. Chem. **73**, 263 [1927].

²³⁾ P. A. Levene u. A. Walti, Journ. biol. Chem. **68**, 415 [1926].

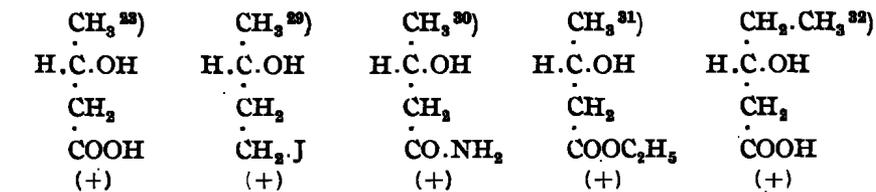
behaupten, daß die bekannte, bei 2200 Å liegende Äthylen-Bande einen wesentlichen Teil des Drehungsvermögens der Verbindung bestrittet. Es mag z. B. daran erinnert werden, daß nach Kenyon und Snellgrove das Methylvinyl-carbinol eine sehr große spez. Drehung von 34° bei 20° besitzt, und daß die Drehungsdispersion im Sichtbaren, gemäß der Drudeschen Formel ausgewertet, auf die genannte Äthylen-Bande als Träger der Aktivität hinweist.

Im übrigen kann die Frage nach der Größe des jeweiligen Drehungsbeitrages experimentell entschieden werden. (Hierüber in einer nachfolgenden experimentellen Arbeit.)

Wenn der eingeführte Substituent schwächer absorbiert oder in weitere Entfernungen abbrückt, so möchte man doch erwarten, daß die ihm aufgeprägte Anisotropie sehr klein wird, und daß die Drehung fast nur durch die am optisch aktiven Kohlenstoffatom sitzende Hydroxylgruppe verursacht wird. In diesem Sinne möchten wir außer den genannten Dioxyverbindungen eine ganze Reihe von Verbindungen aufzählen wie etwa:



die alle positiv drehen, und vielleicht noch die folgenden weiteren Verbindungen:



²⁴⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **74**, 343 [1927].

²⁵⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **69**, 165 [1926].

²⁶⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **69**, 165 [1926].

²⁷⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **83**, 177 [1929].

²⁸⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **76**, 416 [1928].

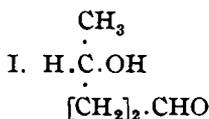
²⁹⁾ P. A. Levene, A. Walti u. H. L. Haller, Science **64**, 558 [1926].

³⁰⁾ P. A. Levene u. A. Walti, Journ. biol. Chem. **68**, 415 [1926].

³¹⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **69**, 165 [1926].

³²⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **76**, 416 [1928].

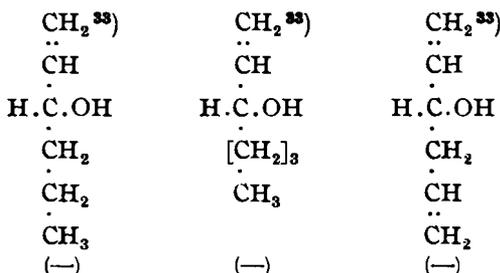
Die Verbindung I), welche negativ dreht, dürfte von der Betrachtung auszuschließen sein, da, wie mir Prof. K. Freudenberg mitteilt, bei dieser Verbindung wohl ein Ringschluß unter Halbacetal-Bildung anzunehmen ist.



Man wird natürlich versuchen, diese hier zum Ausdruck kommende Regel zu verallgemeinern, und in anderen Fällen als den Alkoholen versuchen, eine Paraffin-Kette mit in größerer Entfernung angehängter COOH-Gruppe, Hydroxyl, Brom, Doppelbindung usw. in Bezug auf die induzierte Anisotropie, die sich an der Gruppe einstellt, oder in Bezug auf die Anisotropie, die der ganze Substituent an den anderen, direkt am aktiven Kohlenstoffatom gebundenen, stark absorbierenden Gruppen erzeugt (vizinale Wirkung) qualitativ durch eine große Paraffin-Kette ersetzt zu denken. Natürlich wird man dies nur dann machen, wenn man wirklich Ursache hat, die Störungswirkung der in großer Entfernung angehängten Gruppe als klein anzusetzen, wenn z. B. innere Salzbildung und dergleichen ausgeschlossen ist.

c) Vinyl-carbinole.

Es ist schon erwähnt worden, daß man bei den Vinyl-carbinolen, (R)(CH₂:CH)CH.OH, annehmen darf, daß die Drehung im wesentlichen bei der Äthylen-Bande der Vinylgruppe lokalisiert ist. Ihr wird die Anisotropie durch die vizinale Wirkung der Gruppen H, OH und R aufgeprägt. Nach dem Vorangehenden ist anzunehmen, daß diese Wirkung qualitativ identisch ist, und daß daher das Vorzeichen der Drehung erhalten bleibt, wenn für R verschieden große Alkylreste eingesetzt werden, oder wenn in R in größerer Entfernung vom aktiven Kohlenstoffatom weitere Gruppen oder eine Doppelbindung eingefügt wird. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, trifft dies, soweit sich dies zur Zeit prüfen läßt, zu:



d) Die Derivate des Amylalkohols.

Eine für die begonnene Diskussion interessante Gruppe von Verbindungen sind die Derivate des linksdrehenden Amylalkohols. Die Konfiguration des Alkohols selber kann nicht gegeben werden, eine Unbestimmtheit, die in der folgenden Schreibweise berücksichtigt werden soll: (CH₃)HC(C₂H₅).CH₂.OH. Es ist nun interessant, daß die sämtlichen Ester und anderen Derivate dieser Verbindung³⁴⁾, die durch Ersatz des Hydroxyls durch andere Reste gewonnen werden können (mit Ausnahme vom Amin, das negativ dreht) sämtlich positiv drehen.

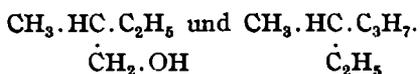
³³⁾ P. A. Levene u. H. L. Haller, Journ. biol. Chem. **83**, 579 [1929].

³⁴⁾ Guye, Ann. Chim. Phys. **25**, 171 ff. [1892].

Man möchte aus dieser Tatsache den Schluß ziehen, daß im Amylalkohol ($[\alpha]_D^{20} = -5.89^\circ$) und im Amylamin ($[\alpha]_D^{20} = -5.86^\circ$) die C_2H_5 -Gruppe das Drehungsvorzeichen beherrscht, und daß in diesen Verbindungen die OH- bzw. die NH_2 -Gruppe an und für sich auch einen positiven Drehungsbeitrag liefern würde. Dieser positive Beitrag dürfte wegen der bereits vorhandenen Entfernung der OH- bzw. NH_2 -Gruppe vom asymmetrischen C-Atom und wegen der nicht sehr starken Absorption, die erst sehr weit im Ultraviolett einsetzt, nicht sehr große Beiträge für die Drehung im Sichtbaren liefern. Diese Beiträge dürften anwachsen, wenn irgendwelche andere Gruppen eingeführt werden, die die Absorption nach dem Sichtbaren verschieben und sie verstärken. In dieser Weise möchten wir also die Tatsache interpretieren, daß z. B. das Chlorid und, wie erwähnt, alle anderen Derivate des Amylalkohols positiv drehen. Es wäre interessant zu untersuchen, ob die Vermutung, daß OH und NH_2 im *l*-Amylalkohol positive Beiträge auf der langwelligen Seite der Banden liefern, sich bei der Untersuchung der Drehungskurve im Ultravioletten bestätigen wird. Aus dem bisher untersuchten Drehungsverlaufe des Alkohols im Sichtbaren³⁵⁾ läßt sich eine Andeutung hierfür noch nicht entnehmen.

Wenn das Drehungs-Vorzeichen der Derivate des Amylalkohols auf die Anisotropie der an Stelle des Hydroxyls eingeführten Substituenten zurückzuführen ist, so bedeutet die Feststellung, daß die Derivate sämtlich positiv drehen, offenbar: Die induzierte Anisotropie, die durch die störende Wirkung der Gruppen CH_3 , H, C_2H_5 auf einen durch CH_2 vom asymmetrischen Kohlenstoff getrennten Substituenten R hervorgebracht wird, trägt für beliebige R identische Vorzeichen. Man kann sogar behaupten, daß dieses Vorzeichen gleich ist dem, das durch die genannten Gruppen an einem großen Paraffin-Rest erzeugt wird. Durch Behandlung von aus links drehendem Amylalkohol hergestellten Amyljodid mit C_2H_5J und Natrium entsteht nämlich positiv drehendes⁷⁾ Methyl-äthyl-propyl-methan ($R = C_2H_5$ in $(CH_3)HC(C_2H_5).CH_2.R$), und bei dieser Verbindung darf man wohl annehmen, daß das Drehungs-Vorzeichen im Sichtbaren durch die Anisotropie der dem Sichtbaren am nächsten gelegenen Bande des Propylrestes bedingt wird. Das Drehungs-Vorzeichen der Verbindung $(CH_3)HC(C_2H_5).CH_2.R$ wird also gefunden, indem man sich zunächst unter $CH_2.R$ einen großen Paraffin-Rest vorstellt. Die Größe des Drehungs-Beitrages von $CH_2.R$ für das Sichtbare hängt dann davon ab, wie nahe die dem Substituenten R angehörenden Banden am Sichtbaren gelegen sind.

Wenn die Drehung vom Amylalkohol und vom Amylamin wirklich im wesentlichen durch die Anisotropie der C_2H_5 -Gruppe bedingt wird, so läßt sich von der vizinalen Wirkung der $CH_2.OH$ -Gruppe behaupten, daß sie zwischen der von CH_3 und der von C_2H_5 liegt. Man hat nämlich nach den schon erwähnten Feststellungen den negativ drehenden Amylalkohol und das negativ drehende Methyl-äthyl-propyl-methan bzw. folgendermaßen zu schreiben:



Wenn im ersten Falle die Drehung in der Hauptsache der induzierten Anisotropie der C_2H_5 -Gruppe zu-

³⁵⁾ Marckwald, B. 34, 490 [1901].

zuschreiben ist, im zweiten Falle der der C_3H_7 -Gruppe, so ergibt sich sofort, daß die $CH_2.OH$ -Gruppe im ersten Falle in Bezug auf die störende Wirkung eine ganz ähnliche Rolle spielt wie die C_2H_5 -Gruppe im zweiten Falle. Es soll daran erinnert werden, daß eine ganz ähnliche Feststellung in Bezug auf die $CH_2.OH$ - und die $CH_2.NH_2$ -Gruppe schon im Abschnitt a) bei den sekundären Alkoholen gemacht worden war.

Die Beispiele dürften vorerst zeigen, daß man mit Hilfe der vorgeschlagenen Gesichtspunkte tatsächlich eine gewisse Übersicht über die beim Drehungsvermögen vorliegenden Verhältnisse gewinnen kann. Die Betrachtungen sollen auf weitere Körperklassen ausgedehnt werden. Zunächst aber soll in einer nachfolgenden Mitteilung gemeinsam mit Prof. Freudenberg und Dr. E. Braun das Resultat von Messungen mitgeteilt werden, welche die eingangs aufgestellten Behauptungen erläutern und deren Richtigkeit sinnfällig machen.

Zusammenfassung.

Das optische Drehungsvermögen einer Verbindung ist aufzufassen als Summe der Drehungs-Beiträge, die von einzelnen Banden herühren, die ihrerseits wieder bestimmten Substituenten zugeordnet werden können. Die Größe des Beitrages einer Bande wird außer durch die Lage im Spektrum bestimmt durch das Produkt der Stärke f der Bande mit dem sog. Anisotropie-Faktor g . Der letztere ist auch für den Zirkular-dichroismus der Bande maßgebend.

Die schwachen und mittelstarken Banden, welche zunächst am Sichtbaren liegen, sind besonders wichtig, weil für sie die Anisotropie-Faktoren besonders groß sind, und weil sich gemäß einer quantitativen Beziehung die Drehungs-Beiträge der im äußersten Ultraviolett liegenden Banden größtenteils wegheben.

Die Banden von Substituenten, die besonders nahe am aktiven Kohlenstoffatom liegen, sind mit besonders großem Anisotropie-Faktor behaftet. Diese Anisotropie (genannt induzierte Anisotropie) wird diesen Banden aufgeprägt durch die Störungswirkung (genannt vizinale Wirkung), die die umgebenden Substituenten infolge von Koppelungskräften auf die hervorgehobene Gruppe (Bande) ausüben.

An Beispielen wird gezeigt, daß für die vizinale Wirkung und teilweise auch für die induzierte Anisotropie einfache Regeln gelten. Insbesondere scheint es, daß eine Alkylgruppe, die in größerer Entfernung vom optisch aktiven Kohlenstoffatom Carboxylgruppen, Halogenatome, Hydroxyle, Doppelbindungen usw. enthält, sich in Bezug auf ihre vizinale Wirkung wie ein größeres aliphatisches Alkyl benimmt.
