

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1930, Nr. 9.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

15. Oktober.

**363. Werner Kuhn, Karl Freudenberg und Irene Wolf:
Das Drehungsvermögen konfigurativer Stoffe.**

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

(Eingegangen am 4. August 1930.)

In der vorliegenden und der unmittelbar nachstehenden Mitteilung soll über theoretische und experimentelle Ergebnisse berichtet werden, welche im Laufe der letzten $2\frac{1}{2}$ Jahre bei der Untersuchung des Drehungsvermögens konfigurativer einfacher Stoffe erhalten wurden. Es handelt sich bei der Durchführung dieser Untersuchungen um eine Arbeitsgemeinschaft, in der wir (K. Freudenberg und Werner Kuhn) uns zusammenschlossen, um das Problem der optischen Aktivität an geeigneten Stoffen mit geeigneten, d. h. physikalischen Methoden zu bearbeiten. Es wurde zunächst ein Polarisationsapparat aufgebaut¹⁾, welcher gestattet, das Drehungsvermögen bis hinunter zu 2000 \AA zu messen, der also weiter reicht als ein im übrigen ähnlich gebauter Apparat von J. F. Sirks²⁾ oder T. M. Lowry³⁾. Mit Hilfe dieses Apparates sind die Rotationsdispersionskurven für eine größere Anzahl von Stoffen im Ultravioletten ausgemessen worden. Die erforderlichen aktiven Substanzen sind im Anschluß an die früheren Arbeiten des einen von uns (K. Freudenberg⁴⁾) vorwiegend unter dem Gesichtspunkt ausgewählt worden, Daten zum Vergleich der Rotationsdispersion konfigurativer Stoffe (sterische Reihen) zu beschaffen. Einige von den bisher gemessenen Drehungs- und Absorptionskurven sind bereits mitgeteilt und diskutiert worden⁵⁾. Es handelt sich dabei namentlich um eine Analyse des Drehungsverlaufs im Innern der Absorptionsbanden der untersuchten Stoffe, eine Analyse, die im nachfolgenden noch eingehender gewürdigt wird.

Aber bereits lange bevor eine quantitative Behandlung durchgeführt werden konnte, hatte sich die merkwürdige und auffällige Feststellung ergeben, daß der Anteil, den schwache, im Ultravioletten liegende Absorptionsbanden für die Drehung im Sichtbaren liefern, oft den Betrag übertrifft, der von tausendfach stärkeren Nachbarbanden herrührt. Diese Feststellungen haben den Anstoß gegeben zu theoretischen Betrachtungen, im Anschluß

¹⁾ W. Kuhn, B. **62**, 1727 [1929].

²⁾ J. F. Sirks, Dissertation Leiden [1912]; Verslg. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Naturk. Afd. **21**, 1685 [1912/1913].

³⁾ T. M. Lowry, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **226**, 391 [1927].

⁴⁾ K. Freudenberg und A. Luchs, B. **61**, 1083 [1928] und 8 vorhergehende Mitteilungen über sterische Reihen.

⁵⁾ W. Kuhn u. E. Braun, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, **8**, 281 [1930], im folgenden als loc. cit. III. zitiert.

an frühere Arbeiten von Born, Oseen und Gans; sie beziehen sich namentlich auf die modellmäßige Bedeutung der optischen Aktivität, auf die Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Zirkulardichroismus (Cotton-Effekt) und auf die gegenseitige Abhängigkeit der Drehungsbeiträge verschiedener Absorptionsbanden eines gegebenen Moleküls (Summenbeziehung). Diese Überlegungen sind in einer Reihe von Mitteilungen⁶⁾ bereits veröffentlicht worden. Im Anschluß hieran haben sich auch Betrachtungen über Zusammenhänge zwischen optischer Drehung und chemischer Konstitution⁷⁾ ergeben, und es hat sich wie angedeutet, eine Analyse der Rotationsdispersionen im Sinne einer Aufteilung in Einzelbeiträge verschiedener Banden durchführen lassen. Im Laufe dieser Entwicklung sind also abwechselnd die physikalisch-meßtechnischen und theoretischen Untersuchungen (W. Kuhn und Mitarbeiter) und die auf dem Vergleich sterisch verwandter Verbindungen hinielenden, das chemisch-präparative Material sichtenden Arbeiten (K. Freudenberg und Mitarbeiter) für den Fortschritt entscheidend gewesen. Diese, der Richtung nach verschiedene, aber für das Gesamtergebnis in jedem Falle wesentliche Beteiligung haben wir durch die Aufteilung in die vorliegende und die nachstehende Mitteilung auch äußerlich zum Ausdruck gebracht.

Es wird in dieser Mitteilung das Ergebnis der Analyse beobachteter Drehungskurven beschrieben, wobei die Bedeutung und Verwendbarkeit der Resultate zur Bearbeitung von Konfigurationsfragen besonders und ausschließlich betont werden soll. Die unmittelbar nachstehende Arbeit wird die Anwendung dieser Gesichtspunkte auf das spezielle vorliegende Konfigurationsproblem (Halogen-fettsäuren-Alanin) enthalten.

I. Licht-Absorption und Drehungs-Beitrag der N_3 -Gruppe in Azido-propionsäure-ester und -dimethylamid.

Wie man durch Vergleich der Absorptionskurven (Kurve 2 in Fig. 1 und 2) erkennt, besitzt sowohl der Ester wie das Dimethylamid der Azido-propionsäure bei 2900 Å eine charakteristische Absorptionsbande, welcher sich im Ultravioletten ein erneuter starker Anstieg der Absorption anschließt. Eine ähnliche Bande findet sich, wie an anderer Stelle durch Wiedergabe weiterer Absorptionskurven gezeigt wurde⁸⁾, bei anderen, die N_3 -Gruppe enthaltenden Verbindungen und verschwindet aus dem Spektrum bei Elimination dieser Gruppe. Die Bande wird darum im folgenden als N_3 -Bande bezeichnet werden. Ihre Intensität ist im Falle des Esters und des Dimethylamids etwas verschieden, indem sich aus der Absorption im ersten Falle $f = 3.9 \times 10^{-4}$, im zweiten $f = 4.7 \times 10^{-4}$ findet⁹⁾. Da für die gesamte optische Absorption etwa $\Sigma f = 50$ sein muß¹⁰⁾,

⁶⁾ W. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, 4, 14 [1929], im folgenden als loc. cit. I. zitiert; W. Kuhn, Trans. Faraday Soc. 26, 293 [1930]; W. Kuhn u. E. Braun, loc. cit. III.

⁷⁾ W. Kuhn, B. 63, 190 [1930], im folgenden als loc. cit. II zitiert.

⁸⁾ loc. cit. III.

⁹⁾ f ist die Anzahl der Dispersions-Elektronen pro Molekül, die für die Bande betätigt werden.

¹⁰⁾ vergl. B. 63, 194 und 196 [1930], sowie insbesondere loc. cit. III, S. 297. Wir verweisen im folgenden des öfteren auf diese Mitteilung (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, 8, 281 [1930]), indem wir das Resultat von dort ausführlich mitgeteilten Berechnungen angeben und weiter benutzen.

bedeutet das, daß die Azido-Bande nur etwa den 10^{-5} ten Teil des gesamten optischen Absorptionsvermögens unserer Stoffe repräsentiert. Die Feststellung ist wichtig, weil sich bezüglich des Drehungsbeitrages dieser Banden eine vollständig andere Aussage ergeben wird.

Die Kurven 1 in Fig. 1 und 2 zeigen den empirisch gefundenen Drehungsverlauf bei Ester und Dimethylamid. Die Drehungen sind, wie man sieht, auch im Innern der Azido-Bande gemessen worden. Sie weisen dort eine charakteristische Anomalie auf, die besonders interessant ist, weil wir, wie gezeigt, über den Ursprung der sie erzeugenden Bande bereits einiges

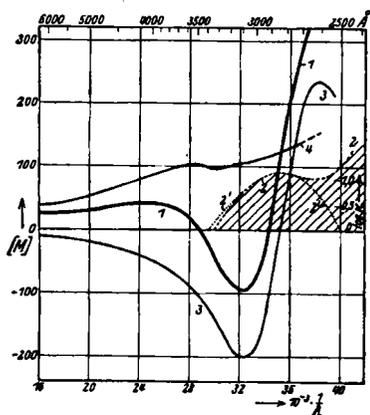


Fig. 1. Azido-propionsäure-methylester. 1. Optische Drehung (empirisch). 2. Absorption (empirisch). 2'. Absorption, die der Berechnung von Kurve 3 zugrunde gelegt ist. 3. Drehungsbeitrag der Azido-Bande. 4. Drehung beobachtet minus Drehung der Azido-Bande.

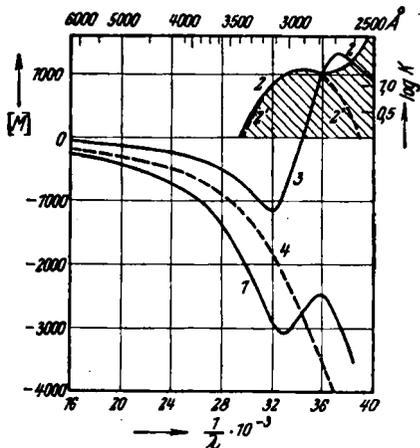


Fig. 2.

Azido-propionsäure-dimethylamid in Äther. 1. Molekulare Drehung beobachtet. 2. Absorption beobachtet. 2'. N_3 -Absorptions-Bande, die der Berechnung von Kurve 3 zugrunde gelegt ist. 3. Drehungsbeitrag der Azido-Bande, berechnet. 4. Differenz von Kurve 1 und 3; Bedeutung: Drehungsbeitrag von $CO.N(CH_3)_2$.

wissen. Die durch die Bande beige-steuerte Drehung kann rechnerisch von der Gesamtdrehung abgedindert werden und ist je durch die Kurven 3 der Fig. 1 und 2 wiedergegeben¹¹⁾. Die Richtigkeit der Analyse ist dadurch gewährleistet, daß die Subtraktion des Azido-Beitrags von der empirischen Drehungskurve eine Differenzkurve liefert (Kurven 4 in Fig. 1 und 2), die an der Stelle der Azido-Bande keine wesentliche Anomalie aufweist.

Auf Grund der durchgeführten Analyse ist man in der Lage, den Drehungsbeitrag der Azido-Bande nicht nur im Absorptionsgebiet selber, sondern auch außerhalb davon, etwa im Sichtbaren, anzugeben. Man stellt dabei unter anderem fest: Der Drehungsbeitrag der Azido-Bande beträgt für gelbes Licht beim Methylester 12° , beim Dimethylamid etwa 60° ; da die gesamte

¹¹⁾ Die hierfür benutzten Formeln sind im Prinzip schon in B. 63, 194 [1930] und ebenda Fig. 3, S. 193, angegeben, sowie loc. cit. III. für den vorliegenden Zweck etwas umgeformt worden.

beobachtbare molekulare Drehung beim Ester 24° , beim Dimethylamid 258° beträgt, sieht man, daß die Azido-Bande in einem Falle 45%, im anderen 23% zur Gesamtdrehung beträgt, trotzdem sie, wie oben bemerkt, nur den etwa 10^{-5} ten Teil zur Gesamtaborption beisteuert. Der Grund hierfür ist der, daß die Anisotropie-Faktoren¹²⁾ dieser Banden besonders groß sind, und daß sich gemäß einer quantitativen Beziehung die Drehungsbeiträge der im äußersten Ultraviolett liegenden Banden größtenteils wegheben.

Was das Problem der Beziehungen zwischen optischer Drehung und chemischer Konstitution betrifft, so liegt die Bedeutung dieser Feststellung in der damit erwiesenen Behauptung, daß zwar die optische Drehung einer Verbindung aufzufassen ist als Summe der Drehungsbeiträge einzelner Banden bzw. einzelner Substituenten, daß aber dabei den schwachen und mittelstarken zunächst am Sichtbaren gelegenen Banden besonderes Gewicht zu geben ist.

II. Der gegenseitige Einfluß der Substituenten.

Neben der Verfolgung dieser Gedankenreihen ist eine Verwertung der obigen Kurven unter einem weiteren Gesichtspunkte möglich. Ester und Dimethylamid sind ja aus derselben aktiven Säure ohne die Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung hergestellt worden, also konfiguratив identisch. Da wir in beiden Fällen je den Beitrag der Azido-Bande zur Drehung feststellen können, ist es also möglich, die Veränderung der optisch aktiven Wirksamkeit einer bestimmten Gruppe bzw. deren Absorptionsbande einwandfrei zu verfolgen, wenn an einem Nachbar-Substituenten chemische Veränderungen vorgenommen werden. Es sind hierfür einfachere Gesetzmäßigkeiten zu erwarten als für die Gesamtdrehung, die die Summe der Beiträge sämtlicher Absorptionsbanden sämtlicher Gruppen ist.

Wir führen jetzt diesen Vergleich durch und stellen fest: Das Gesamtdrehungsvermögen ist beim Ester positiv, beim Dimethylamid sehr stark negativ, der Drehungsbeitrag der Azido-Bande im Sichtbaren in beiden Fällen negativ. Bei einer diametral verschiedenen Gesamtdrehung ergibt sich eine ausgeprägte und überraschende Ähnlichkeit der Azido-Beiträge. Zwar handelt es sich dabei nicht um eine Identität; die Anisotropie-Faktoren sind stark verschieden (0.65×10^{-2} und 2.4×10^{-2}), aber lange nicht in dem Maße wie die Gesamtdrehung.

Nun erhält die N_3 -Bande ihre optisch aktive Wirksamkeit als Folge von Koppelungskräften, die zwischen der N_3 -Gruppe und den übrigen Substituenten im Molekül wirken. Diese Störungswirkung durch die umgebenden Substituenten haben wir als deren Vizinalwirkung bezeichnet. In dieser Sprechweise bedeutet die Gleichartigkeit der Azido-Beiträge zur Drehung des Esters und des Dimethylamids, daß die Vizinalwirkung der Gruppen H, CH_3 , $CO.OCH_3$ und H, CH_3 , $CO.N(CH_3)_2$ auf die N_3 -Gruppe ähnlichen Charakter trägt, daß also der chemischen Ähnlichkeit der Gruppen $CO.OCH_3$ und $CO.N(CH_3)_2$ auch eine Ähnlichkeit in der Vizinalwirkung entspricht.

¹²⁾ Der Anisotropie-Faktor ist der relative Unterschied der Absorptionskoeffizienten für links und rechts zirkulares Licht (loc. cit. I, III, sowie W. Kuhn, Trans. Faraday Soc. 26, 293 [1930]).

Diese Ähnlichkeit chemisch verwandter Gruppen erstreckt sich jedoch nur auf die vizinale Wirkung und nicht, wie man etwa denken könnte, auch auf die Anisotropie der Absorptionsbanden der zu vergleichenden Gruppen selber. Die Kurven 4 der Fig. 1 und 2 stellen im wesentlichen den Drehungsbeitrag der der N_3 -Bande im Ultravioletten benachbarten $CO.OCH_3$ - bzw. $CO.N(CH_3)_2$ -Bande dar. Er ist im ersten Fall (Ester) schwach positiv, im zweiten sehr stark negativ. Die Vertauschung von OCH_3 gegen $N(CH_3)_2$ hat Größe und Vorzeichen der Anisotropie der Carboxyl-Bande von Grund auf verändert, während die Vizinalwirkung auf die N_3 -Bande sich einigermaßen erhalten hat.

Selbstverständlich wird bei extrem hoher Ähnlichkeit der Substituenten auch die Eigen-Anisotropie derselben ähnlich werden; aber die Erfahrung weist darauf hin, daß die an den Banden der Substituenten sich einstellende Anisotropie gegen Änderungen am Substituenten empfindlicher ist als die Vizinalwirkung. Mit anderen Worten lautet diese Regel von der relativen Unempfindlichkeit der Vizinalwirkung (im folgenden Vizinalregel genannt):

Die durch Abwandlung eines Substituenten hervorgerufene Drehungsänderung besteht zum größten Teil in der Änderung der Banden-Anisotropie dieses Substituenten, zum geringeren Teile in einer durch die Änderung der Vizinalwirkung hervorgerufenen Modifikation der Drehungsbeiträge der übrigen Substituenten.

Wir glauben, daß diese Feststellung prinzipiellen Charakter trägt, da sie sich außer bei der Azidopropionsäure auch bei der Chlor- und Brom-propionsäure wiederholt, und da sie ein Verständnis eröffnet für eine Reihe von Regeln auf dem Gebiete der optischen Drehung. Sie sollen weiter unten besprochen werden.

III. Die Halogen-propionsäuren.

In Fig. 3 und 4 ist Absorption (Kurve 2) und Drehung (Kurve 1) von Brom-propionsäure-äthylester und -dimethylamid wiedergegeben. In der Absorptionskurve des Esters ist zwischen 2400 und 2000 \AA eine deutliche Abflachung zu erkennen, was in der Weise zu deuten ist, daß die zu-

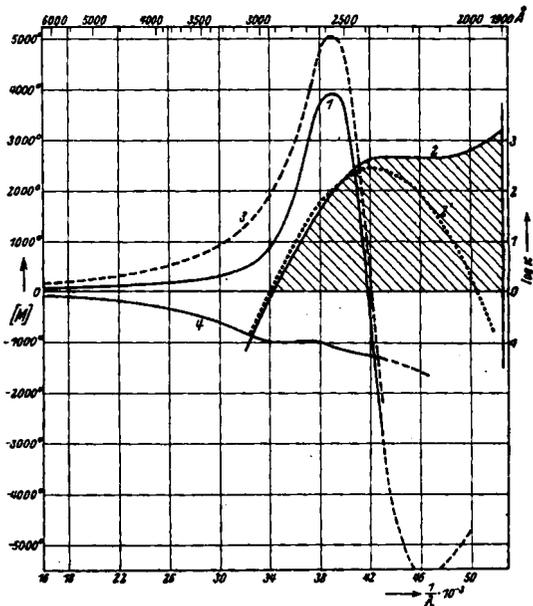


Fig. 3. Brom-propionsäure-äthylester in Hexan.
1. Molekulare Drehung beobachtet. 2. Absorption beobachtet. 2'. Absorption (Bromid-Bande, der Berechnung von Kurve 3 zugrunde gelegt). 3. Drehungsbeitrag der Bromid-Bande. 4. Beobachtete Drehung minus Drehung der Bromid-Bande.

nächst am Sichtbaren gelegenen Teile des Absorptionsgebietes im wesentlichen der Br-Gruppe zuzuschreiben sind, und daß sich an diese Absorption, ehe es noch zu einem Rückgang des Absorptionskoeffizienten kommt, die

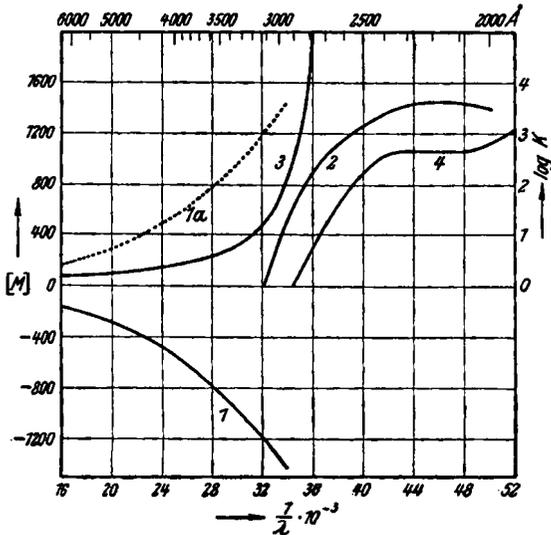


Fig. 4.

1. Drehung von Brom-propionsäure-dimethylamid in Hexan. 1a. Spiegelbild zu 1. 2. Absorption des Dimethylamids in Hexan. 3. Drehung des (1 konfiguratativ entsprechenden) Esters. 4. Absorption des Esters.

daß die $\text{CO.N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in den Spektralgebieten, wo das Absorptionsmaximum des Br zu erwarten wäre, selber schon ebenso stark wie dieses absorbiert. Dementsprechend ist dann auch eine Abspaltung des Drehungsanteiles der Br-Gruppe nicht mehr mit Sicherheit durchführbar. Ganz ähnlich liegen die Absorptions- und Drehungsverhältnisse bei der Chlor-propionsäure und deren Dimethylamid (Fig. 5 und 6). Die weitere Diskussion der Fig. 3–6 kann daher gemeinsam geführt werden. Es mag hierbei vorweggenommen werden, daß die positiv drehenden Ester von Chlor- und Brom-propionsäure als konfiguratativ verwandt zu betrachten sind, wie sich sowohl aus unserer Analyse der Drehungskurve mit Hilfe der Vizinalregel ergibt, wie auch auf Grund von Argumenten, die von anderen Autoren¹³⁾ gegeben worden sind.

Der Vergleich von Fig. 3 und 5 zeigt, daß die Bromid- bzw. Chlorid-Bande bei den Estern fast an derselben Stelle im Spektrum liegt, und daß diese Halogen-Banden überdies Drehungsbeiträge von gleichem Vorzeichen liefern, sodaß hier sogar die Eigen-Anisotropie des Substituenten selber bei der Vertauschung (Chlor gegen Brom) erhalten bleibt, indem diese ganz be-

Absorption der $\text{CO.OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe anschließt. Die Abtrennung der Bromid-Bande ist also hier mit einiger Willkür und Schwierigkeit verbunden. Die Kurve 2' in Fig. 3 gibt die der Rechnung zugrunde gelegte „Bromid-Bande“ wieder; Kurve 3 gibt die durch diese Bande hervorgerufene Drehungsanomalie, während Kurve 4, die Differenz von 1 und 3, im wesentlichen als Drehungsanteil der Carboxylgruppe zu deuten ist.

Beim Dimethylamid ist die Abtrennung eines Bromid-Anteiles viel schwieriger. Die Absorptionskoeffizienten sind um etwa eine Zehnerpotenz höher als beim Ester, und es erscheint wahrscheinlich,

¹³⁾ E. Fischer, A. 381, 124 [1911]; G. W. Clough, Journ. chem. Soc. London 113, 543 [1918]; R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. 61, 505 [1928]; K. Freudenberg u. A. Luchs, B. 61, 1083 [1928].

sonders ähnlich und gleichwertig sind. In quantitativer Hinsicht ergeben sich allerdings Unterschiede: Die Bromid-Bande besitzt (aus der Drehung ermittelt, Fig. 3, Kurve 2') ein Maximum bei 2370 Å und hat die Intensität $f = 7.5 \cdot 10^{-3}$. Der Anisotropie-Faktor ist $g = 8.9 \cdot 10^{-3}$, während sich für

die Chlorid-Bande das Maximum¹⁴⁾ (Kurve 2' Fig. 5) bei 2290 Å findet, mit einer Halbwertsbreite $\nu'_2 = 2.0 \cdot 10^{14}$. Die Intensität ist $f = 2.2 \cdot 10^{-3}$ und der

Anisotropie-Faktor $g = 1.5 \cdot 10^{-2}$. Die Ähnlichkeit im Verhalten der Chlorid- und Bromid-Bande ist sozusagen erstaunlich, wenn man bedenkt, daß eine geringfügige Änderung an der Carboxylgruppe (Übergang vom Ester zum Dimethylamid) den Drehungsbeitrag dieses Substituenten vollständig umkehrt. Es kann aber hinzugefügt werden, daß bei der Jod-propionsäure die der Cl- bzw. Br-

Bande entsprechende Jodid-Bande sowohl beim Ester wie beim Dimethylamid einen fast vollständig verschwindenden Anisotropie-Faktor besitzt. Die Eigen-Anisotropie der Halogenid-Bande macht also beim Übergang von Cl zu Br zu J immerhin eine beträchtliche Wandlung durch; dagegen werden wir erwarten, daß die Vizinalwirkung der drei Halogenide diese Wandlung weniger mitmacht.

Wenn wir vom Brom- bzw. Chlor-propionsäure-ester zum -dimethylamid übergehen, so verlangt die Vizinalregel, daß die Drehungsbeiträge der Chlorid- bzw. Bromid-Bande von diesem Übergang wenig be-

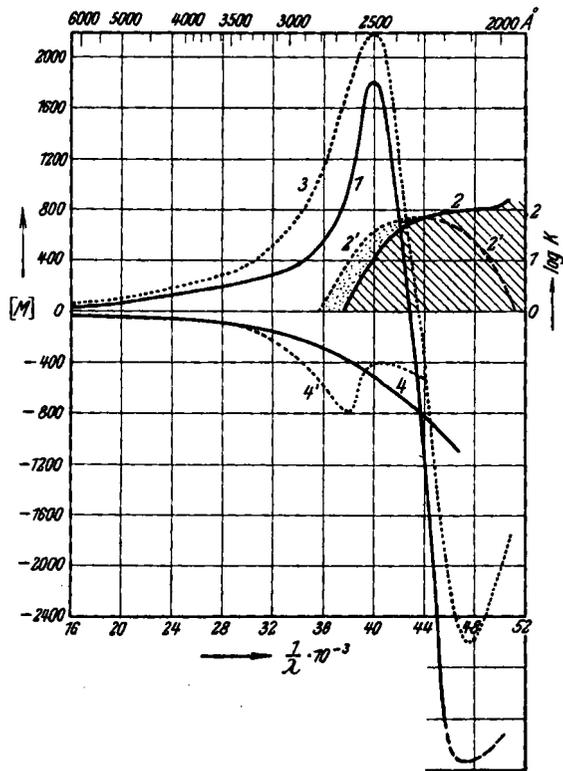


Fig. 5.

1. Drehung von Chlor-propionsäure-methylester in Hexan.
2. Absorption in Hexan.
- 2'. Für die Berechnung von 3 zugrunde gelegte Chlorid-Bande (ist zu korrigieren um das zwischen 2 und 2' gelegene punktierte Gebiet).
3. Chlorid-Anteil der Drehung (erste Näherung, zu korrigieren entsprechend Fläche 2' minus 2).
- 4'. Differenz von 1 und 3.
4. Differenz von 1 und 3, korrigiert um den Drehungsanteil des zwischen 2 und 2' liegenden (punktierten) Gebietes, Bedeutung: CO.OCH_3 -Anteil der Drehung.

¹⁴⁾ Das Maximum ist nicht beobachtet, sondern mußte zwecks Interpretation der Drehungskurve in dieser Weise festgelegt werden. Auf die Diskussion der offensichtlichen Abweichung des Zentrums der Absorptionsbande vom Zentrum der Drehungsanomalie soll an anderer Stelle eingegangen werden.

rührt werden. Die Br- und Cl-Beiträge zur Drehung müßten also, da sie bei den Estern positiv waren, auch bei den Dimethylamiden positive Vorzeichen besitzen, trotzdem die Gesamtdrehungen der Dimethylamide, wie aus Fig. 4 und 6 zu sehen ist, negativ sind. Die positiven Cl- und Br-Beiträge müssen also in diesen Fällen den von der CO. N(CH₃)₂-Gruppe zunächst bewirkten Anstieg zu negativen Drehungswerten aufhalten oder sogar kompensieren, was auch in der Tat bei unseren Kurven festgestellt werden kann.

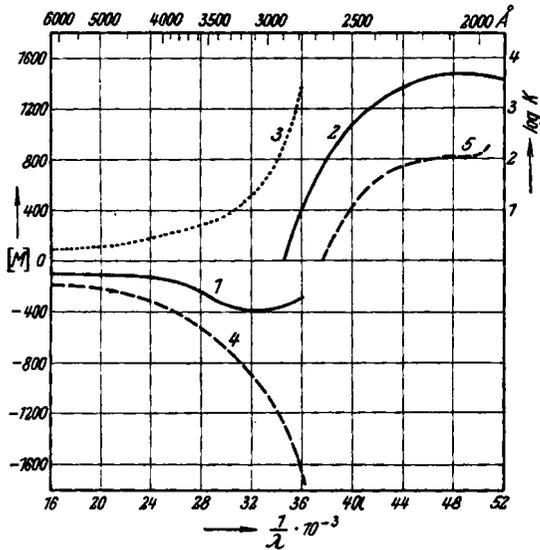


Fig. 6.

1. Drehung von Chlor-propionsäure-dimethylamid in Hexan. 2. Absorption in Hexan. 3. Chlorid-Anteil der Drehung (ungefähr, vergl. Text). 4. Differenz von 1 und 3; Bedeutung: Drehungsanteil von CO. N(CH₃)₂. 5. Absorption von Chlor-propionsäure-methylester.

vermögens im Ultravioletten wahrgenommen wird. Es kann also eine qualitative Bestätigung der Vizinalregel aus diesen Kurven entnommen werden.

Der Versuch liegt nahe, den offenbar positiven Drehungsbetrag des Cl im Chlor-propionsäure-dimethylamid etwas genauer zu erfassen; nur ist hier leider die Lage und Gestalt der anzusetzenden Chlorid-Bande durch das Absorptionsspektrum noch weniger gegeben als beim Ester. Da der Beginn der Absorption im Dimethylamid gegenüber der beim Ester um ca. 200 Å gegen das Sichtbare zu verschoben ist, kann man versuchen, den Chlorid-Anteil der Absorption im Dimethylamid gleich dem um ca. 200 Å verschobenen Chlorid-Anteil der Absorption beim Ester zu setzen. Man erhält dann, wenn die beim Chlor-propionsäure-dimethylamid beobachtete Drehungs-anomalie aus der Gesamtdrehung abgespalten werden soll, als Chlorid-Anteil beim Dimethylamid die Kurve 3 in Fig. 6 und durch Bildung der Differenz von Kurve 1 und 3 die Kurve 4 als CO. N(CH₃)₂-Anteil. In ganz ähnlicher Weise dürfte wohl auch die Kurve 1 in Fig. 4 zu modifizieren sein, wenn der CO. N(CH₃)₂-Anteil beim Brom-propionsäure-dimethylamid gesucht wird.

Wenn die Vizinalregel ein exaktes Gesetz und die Vizinalwirkungen von Cl, Br und N₃ unter sich identisch wären, so müßten die CO. OC₂H₅-Beiträge, bzw. die CO. N(CH₃)₂-Beiträge zur Drehung bei den entsprechend konfigurierten Halogen- und Azido-propionsäure-Derivaten unter sich überein-

zählen. Die positiven Cl- und Br-Beiträge müssen also in diesen Fällen den von der CO. N(CH₃)₂-Gruppe zunächst bewirkten Anstieg zu negativen Drehungswerten aufhalten oder sogar kompensieren, was auch in der Tat bei unseren Kurven festgestellt werden kann. Wenn man (Fig. 4) den Drehungsverlauf beim Brom-propionsäure-dimethylamid vergleicht mit dem Drehungsverlauf beim Ester, so fällt auf, wie flau sich der Anstieg beim Dimethylamid ausnimmt, und wie beider entsprechenden Kurve der Chlorverbindung (Fig. 6) sogar ein Rückgang des Drehungs-

stimmen. Diese Beiträge sind in Fig. 7 zusammengestellt¹⁵⁾. Man sieht daß die Ester-Beiträge [Kurve 1, 2 (und 3)] unter sich gar nicht identisch sind, daß sie aber sämtlich von den $\text{CO.N}(\text{CH}_3)_2$ -Beiträgen [Kurven 1', 2' (und 3')] in übereinstimmendem Sinne entfernt sind. Wenn wir daher der Vizinalregel überhaupt auch nur näherungsweise Gültigkeit zugestehen wollen, so haben wir unzweideutig den Schluß zu ziehen, daß die negativ drehenden

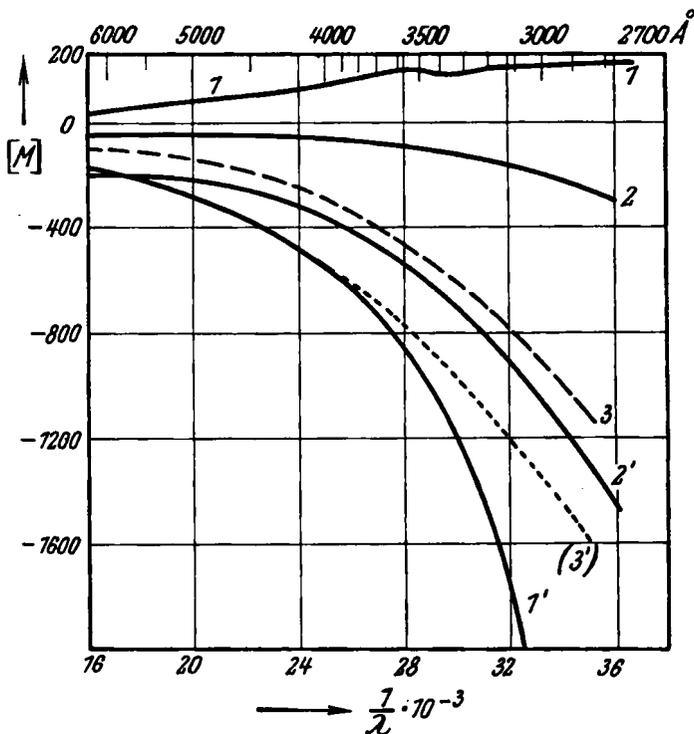


Fig. 7.

1. CO.OR -Anteil der Drehung bei Azido-propionester. 2. CO.OR -Anteil der Drehung bei Chlor-propionester. 3. CO.OR -Anteil der Drehung bei Brom-propionester
 - 1'. $\text{CO.N}(\text{CH}_3)_2$ -Anteil der Drehung bei Azido-propionsäure-dimethylamid.
 - 2'. $\text{CO.N}(\text{CH}_3)_2$ -Anteil der Drehung bei Chlor-propionsäure-dimethylamid.
 - 3'. $\text{CO.N}(\text{CH}_3)_2$ -Anteil der Drehung bei Brom-propionsäure-dimethylamid.
- Konfigurativ richtige Zusammenordnung von Halogen- und Azido-propionsäuren.

Dimethylamide der Halogen- und Azido-propionsäuren einander konfigurativ entsprechen. Würden wir etwa der Azido-propionsäure eine umgekehrte Konfiguration zuordnen, so würden wir das Bild Fig. 8 erhalten, wo zwar die $\text{CO.OC}_2\text{H}_5$ -Beiträge [Kurven 1, 2 (und 3)] noch immer für sich eine zusammenliegende Gruppe bilden, wo aber der $\text{CO.N}(\text{CH}_3)_2$ -Beitrag bei der

¹⁵⁾ Für den $\text{CO.N}(\text{CH}_3)_2$ -Beitrag beim Brom-propionsäure-dimethylamid ist die ganze beobachtete Drehung eingesetzt worden, wiewohl oben begründet wurde, daß der wirkliche Drehungsbeitrag der Gruppe größeren Absolutbeträgen entsprechen dürfte, was unseren Vergleich nur erleichtern würde. Wegen der vorhandenen Unsicherheit ist diese Kurve (3' in Fig. 7 und 8) nur je punktiert gezeichnet

Azido-Verbindung [Kurve 1'] sich diametral den bei den Halogen-Verbindungen [Kurve 2' (und 3')] erhaltenen gegenüberstellt.

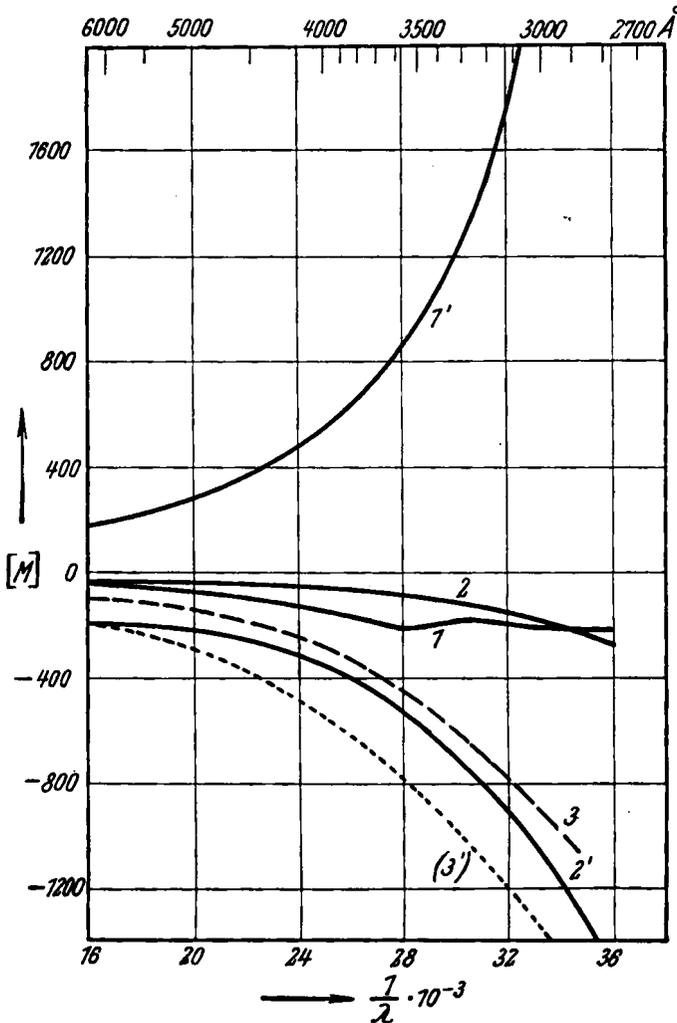


Fig. 8.

1. CO.OR-Anteil der Drehung bei Azido-propionester. 2. CO.OR-Anteil der Drehung bei Chlor-propionester. 3. CO.OR-Anteil der Drehung bei Brom-propionester.
 1'. CO.N(CH₃)₂-Anteil der Drehung bei Azido-propionsäure-dimethylamid.
 2'. CO.N(CH₃)₂-Anteil der Drehung bei Chlor-propionsäure-dimethylamid.
 3'. CO.N(CH₃)₂-Anteil der Drehung bei Brom-propionsäure-dimethylamid.
 Bei konfigurativer unrichtiger Einordnung der Azido-propionsäure relativ zu den Halogen-propionsäuren.

Es ist interessant und wichtig, festzustellen, daß bei der erstgenannten, wohl sehr gesicherten, konfigurativen Zuordnung der Drehungsanteil der Halogenid-Banden entgegengesetztes Vorzeichen trägt wie der Anteil der

N₃-Bande. Dies steht in vollständiger Parallele zu der Feststellung, daß der Drehungsbeitrag der Carboxylgruppe bei unseren Verbindungen sich diametral ändert, wenn ohne Möglichkeit Waldenscher Umkehrung CO . OC₂H₅ in CO.N(CH₃)₂ verwandelt wird, und das stellt ein neues Beispiel dafür dar, daß der Drehungsbeitrag chemisch und bezüglich der Vizinalwirkung ähnlicher Substituenten durchaus nicht übereinzustimmen braucht.

IV. Der optische Verschiebungssatz und die Superposition.

Wie bereits angedeutet, läßt sich mit Hilfe der Vizinalregel der theoretische Unterbau schaffen für eine Reihe von Regelmäßigkeiten, die im Laufe der Jahre an optisch aktiven Substanzen aufgefunden worden sind und zur Zeit unvermittelt nebeneinander stehen.

1. Der optische Verschiebungssatz. Ein Verfahren der Konfigurations-Ermittlung, das für die nachfolgende Arbeit besonders wichtig ist, ist der Vergleich sterischer Reihen, eine Methode, die besonders von K. Freudenberg in den letzten Jahren ausgearbeitet worden ist. Es handelt sich im Prinzip um das Folgende:

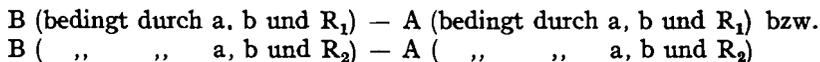
Es seien zwei Verbindungen gegeben, etwa



Aus den beiden Verbindungen werden unter Erhaltung der Konfiguration analoge Derivate hergestellt (aus dem Ester des Dimethylamid).



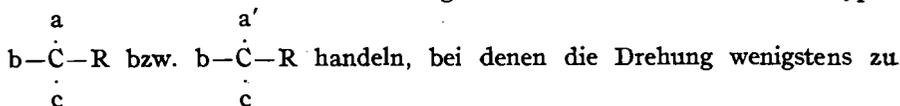
Das Prinzip des Vergleichs sterischer Reihen besteht darin, daß die Konfiguration von P und Q als gleichartig angenommen wird, wenn die Drehungsunterschiede von P' und P bzw. Q' und Q in der Richtung übereinstimmen. Es ist leicht einzusehen, daß bei exakter Gültigkeit unserer die Vizinalwirkung betreffenden Regel die genannten Verschiebungen nicht nur der Richtung nach, sondern auch in der Größe übereinstimmen müßten. Der Drehungsunterschied von P' und P wäre nämlich, wenn B und A chemisch ähnlich sind (CO.OCH₃ und CO.N(CH₃)₂) gleich dem Unterschied, der von der Verschiedenheit der Anisotropie in den Banden von B und A allein herrührt, indem ja die Vizinalwirkungen von B und A identisch und darum die Drehungsbeiträge von a, b und R₁ in P und P' je gleich sein sollen. Entsprechendes gilt für den Drehungsunterschied von Q' und Q, der gleich ist dem Drehungsbeitrag von B (bedingt durch a, b, R₂) und dem von A (ebenfalls bedingt durch a, b und R₂). Die Drehungsunterschiede P'—P und Q'—Q sind also gleich den Drehungsunterschieden



Es käme also bei diesem Unterschied auf den Unterschied in den Vizinalwirkungen von R₁ und R₂ an. Falls diese Substituenten ähnlich geartet sind,

würde eine gleichartige vizinale Wirkung zu erwarten sein und somit Gleichheit der Drehungsdifferenzen $P'-P$ und $Q'-Q$. Da es sich, wie schon betont wurde, nicht um eine exakte Gleichheit der Vizinalwirkungen handeln kann, dürfen wir nicht eine Identität der betrachteten Drehungsunterschiede erwarten, aber wohl eine Übereinstimmung in Vorzeichen und Größenordnung.

Unter ähnlichen Gesichtspunkten kann der Einfluß von Lösungsmitteln, Salz-Zusätzen, Temperatur etc. auf das Drehungsvermögen betrachtet werden. Der Einfachheit halber möge es sich um Substanzen vom Typus



einem wesentlichen Teil von der Anisotropie der Gruppe R abhängt. Infolge Assoziation möge die Gruppe R übergehen in R'. Die Anisotropie der Banden, die dem Substituenten R angehören, wird sich ändern, und zwar für die beiden Verbindungen in derselben Richtung, um einen ähnlichen Betrag, falls wir voraussetzen dürfen, daß die Vizinalwirkung der Substituenten a, b und c bzw. a', b und c gleichartig, d. h. daß a und a' chemisch sehr ähnlich sind. Da die Substituenten a, b und c, bezw. a', b und c von der Assoziation selber weniger in Mitleidenschaft gezogen sind und die Vizinalwirkung von R und R' praktisch dieselbe geblieben ist, werden die Drehungsbeiträge dieser Substituenten durch die Veränderung der äußeren Bedingungen kaum geändert; die Drehungsverschiebung wird also bei beiden Verbindungen diejenige sein, die dem Übergang R in R' entspricht und wird somit bei ähnlicher Konfiguration der Verbindungen in Richtung und ungefährer Größe übereinstimmen. Aus einer solchen Übereinstimmung kann dann umgekehrt auf analoge Konfiguration der betrachteten Verbindungen geschlossen werden.

Es ist für die Durchführung einer Konfigurations-Ermittlung auf dieser Basis wesentlich, daß die Gruppe (R) (oder die Gruppen), die wesentliche Beiträge zum Drehungsvermögen liefern, bei beiden zu vergleichenden Verbindungen vorhanden sei. Nehmen wir etwa an, daß wir Milchsäure mit Mandelsäure vergleichen, daß also $a = \text{CH}_3$, $a' = \text{C}_6\text{H}_5$ sei. Es ist dann im ersten Fall die Drehung wesentlich durch die Carboxylgruppe, die Drehungsänderung bei Zusätzen ebenfalls wesentlich durch die Veränderung der Anisotropie an der Carboxylgruppe bedingt. Im zweiten Fall kommt zu dieser Änderung hinzu die Änderung an der Anisotropie der Phenylgruppe. Da die letztere im wesentlichen die ganze Drehung der Mandelsäure beisteuert, wird eine kleine Änderung des Zustandes dieser Gruppe schon große Effekte im Drehvermögen zur Folge haben und wir haben keinen Grund anzunehmen, daß diese Änderung irgendwie der an der Carboxylgruppe ähnlich sei. Diese oder ähnliche Konfigurations-Ermittlungen dürften deshalb abzulehnen sein. Die Methode ist nur für sehr nahe verwandte Stoffe verwendbar.

2. Vizinalwirkung von Substituenten, die erst in größerer Entfernung vom aktiven Zentrum Unterschiede aufweisen; die optische Superposition. Auf Grund experimenteller Daten über das Drehungsvermögen von verschieden substituierten Alkoholen ist bereits früher festgestellt worden⁶⁾, daß eine Alkylgruppe, die in größerer Entfernung

⁶⁾ loc. cit. II.

vom optisch aktiven Kohlenstoffatom Carboxylgruppen, Halogenatome, Hydroxyle, Doppelbindungen usw. enthält, sich in bezug auf ihre vizinale Wirkung wie ein größeres normales aliphatisches Alkyl benimmt. Derartige substituierten Alkyle werden ja auch in bezug auf ihr chemisches Verhalten an dem, dem aktiven Zentrum zugekehrten Teile gewöhnlichen unsubstituierten Alkyle ähnlich sein. Es decken sich also auch hier chemische Ähnlichkeit und Ähnlichkeit der vizinalen Wirkung. Daß es dabei auf den dem aktiven Zentrum benachbarten Teil des Substituenten ankommt, überrascht nicht, denn auch die Eigen-Anisotropie einer Gruppe wird nur dann merklich, wenn die Gruppe in unmittelbarer Nähe des asymmetrischen Zentrums angebracht ist.

Eine Erscheinung, die mit der Vizinalregel und dem soeben Ausgeführten sehr eng zusammenhängen dürfte, ist die optische Superposition. Sie ist, wie in der Natur der Sache liegt, kein Gesetz, sondern eine Näherung. Sie läuft auf die folgende Behauptung hinaus: Wenn eine Verbindung zwei optisch aktive Kohlenstoffatome enthält, so ist die beobachtbare Drehung die Summe bzw. Differenz $\alpha_1 \pm \alpha_2$ von zwei Drehungsbeiträgen, von denen das Vorzeichen von α_1 nur von der Konfiguration des ersten, α_2 nur von der des zweiten C-Atoms abhängt. Wenn die Drehung der Verbindung I

R_1	wesentlich der Anisotropie der Substituenten R_1 und R_2 zu ver-
a. C. b	danken ist (wie z. B. in Weinsäure und ähnlichen Verbindungen),
I	so läßt unsere Regel die Gültigkeit der Superposition vor-
d	aussehen. Der Drehungsbeitrag des C-Atoms I ist dann nämlich
e. C. f	gleich dem Drehungsbeitrag von R_1 , also abhängig von der
2	Gruppierung und Art der Substituenten a, b und d— $\overset{e}{\underset{f}{\text{C}}}$ — R_2 ;
R_2	
I	

wir müssen erwarten, daß die Vizinalwirkung des Substituenten d— $\overset{e}{\underset{f}{\text{C}}}$ —R

sich nicht ändert, wenn etwa durch Vertauschung von e und f die Konfiguration im C-Atom 2 geändert wird, da ja der chemische Charakter hiervon auch nicht berührt wird. Hieraus aber folgt Unabhängigkeit des Drehungsbeitrages der Gruppe R_1 von der Konfiguration bei C_2 . Dies ist aber gerade das, was für die Superpositionsregel wesentlich und charakteristisch ist. Es ist anzunehmen, daß eine Sichtung des schon ziemlich umfangreichen Erfahrungsmaterials auf dem Gebiete der optischen Superposition sich unter diesem Gesichtspunkte wird durchführen lassen, und daß dabei Ergänzungen und Verfeinerungen der Vizinalregel gefunden werden können. Eine solche Diskussion soll in einer späteren Arbeit vorgenommen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir unsern ehrerbietigsten Dank für die Gewährung von Mitteln.