

32. K. v. Auwers: Zur Spektrochemie von Acetylen-Derivaten.

(Eingegangen am 16. Dezember 1931.)

W. Krestinski und Nina Perssianzewa¹⁾ haben sich mit der Frage beschäftigt, ob die spektrochemischen Exaltationen von Verbindungen, die mehrere Gruppen $C_6H_5 \cdot C:C$. in isolierter Lage besitzen, proportional der Anzahl dieser Gruppen wachsen. Sie vergleichen dabei die Überschüsse der gefundenen über die berechneten Werte direkt miteinander. Dieses Verfahren ist jedoch irreführend, weil allgemein mit zunehmendem Molekulargewicht die Exaltationen größer werden, auch wenn es sich um analog gebaute Körper handelt. Um zu vergleichbaren Werten zu gelangen, muß man daher den Einfluß des Molekulargewichtes ausschalten, d. h. die spezifischen Exaltationen berechnen²⁾.

In Tabelle I sind die Ergebnisse einiger derartiger Berechnungen Krestinskischer Versuche wiedergegeben. Gewählt wurden die Beobachtungsreihen in Äthylacetat und Cyclohexanon, weil nur in diesen Mitteln an allen 4 von den Autoren untersuchten Substanzen Bestimmungen ausgeführt worden sind. Zum Vergleich sind die Werte beigefügt, die für homogenes Phenyl-acetylen gefunden wurden³⁾.

Tabelle I.

Strukturformel	Optische Formel	Mol.-Gew.	Lösungsmittel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$\frac{E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)}{E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)}$ in %	$\frac{E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)}{E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)}$ in %
$(C_6H_5 \cdot C:C)_2C(OH) \cdot CH_3$	$C_{18}H_{14}O^{+}\bar{C}(\bar{C})_2$	246.11	Äthylacetat Cyclohexanon	+2.92 +2.08	+3.18 +2.60	+104 +142	+91 +121
$(C_6H_5 \cdot C:C)C(OH)(CH_3) \cdot CH_2$	$C_{22}H_{22}O^{+}\bar{C}(\bar{C})_2$	318.18	Äthylacetat Cyclohexanon	+1.93 +1.75	+2.11 +1.69	+80 +49	+66 +45
$(C_6H_5 \cdot C:C)C(OH)(CH_3) \cdot CH_3$							
$(C_6H_5 \cdot C:C)_3C \cdot OH$	$C_{25}H_{16}O^{+}\bar{C}(\bar{C})_3$	332.13	Äthylacetat Cyclohexanon	+3.01 +3.04	+3.13 +3.23	+76 +80	+97 +90
$(C_6H_5 \cdot C:C)_2C(OH) \cdot CH_2$	$C_{36}H_{26}O^{+}\bar{C}(\bar{C})_2$	490.21	Äthylacetat Cyclohexanon	+2.96 +2.54	+3.01 +2.58	+54 +78	+84 +85
$(C_6H_5 \cdot C:C)_2C(OH) \cdot CH_2$							
$C_6H_5 \cdot C:C$	$[C_6H_5]^{+}\bar{C}$	102.05	—	+1.34	+1.37	+35	+41

Krestinskis Schluß, daß jede neu hinzutretende Konjugation $C_6H_5 \cdot C:C$. die Überschüsse in Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, wenn auch in wechselndem Maße, erhöht, wird durch die Zahlen der Tabelle nicht bestätigt. Zwar haben die Körper mit mehreren 3-fachen Bindungen ausnahmslos erheblich stärkere Exaltationen als das Phenyl-acetylen, aber die Zunahme ist keineswegs proportional der Anzahl vorhandener Konjugationen, sondern es hat den Anschein, als ob sie bis zu einem gewissen Grade von der Struktur der Substanzen abhängig sei.

Ein sicheres Urteil läßt sich auf Grund des vorliegenden Materials noch nicht fällen. Untersuchungen in etwa 7-proz. Lösungen sind schon in rein

¹⁾ B. 64, 2363 [1931].²⁾ Darauf ist mehrfach hingewiesen worden; vergl. z. B. Auwers u. Eisenlohr, B. 48, 809 [1910].³⁾ A. 476, 274 [1929].

technischer Hinsicht mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Schwerer fällt der unbekannte Einfluß der Lösungsmittel ins Gewicht. Daß für die Mol-Refraktion und -Dispersion einer Verbindung in verschiedenen Mitteln stark voneinander abweichende Werte gefunden werden können, ist seit langem bekannt, und wird durch die Arbeit der russischen Autoren erneut bestätigt. Ebenso kann umgekehrt ein und dasselbe Lösungsmittel bei verschiedenen Substanzen eine ungleiche Wirkung haben. So haben z. B. Krestinski und N. Perssianzewa in einer früheren Arbeit⁴⁾ festgestellt, daß Glykole mit einer 3-fachen Bindung in einer Reihe von Lösungsmitteln regelmäßig leichte Exaltationen aufweisen, während bei den entsprechenden gesättigten Verbindungen kleine Depressionen auftreten. Eine ähnliche Wirkung von Lösungsmitteln ist auch bei anderen Körpergruppen beobachtet worden⁵⁾.

Die Vermutung Krestinskis, die hohen Exaltationen der in der Tabelle verzeichneten Substanzen seien nicht nur durch die in ihren Molekülen enthaltenen Konjugationen, sondern auch durch ihre alkoholische Natur verursacht, ist unbegründet. Sie wird schon durch seine eigene, eben angeführte Arbeit widerlegt; ebenso wurden auch bei anderen ungesättigten Alkoholen, die kürzlich aus anderem Anlaß optisch untersucht wurden, in Lösung nur sehr bescheidene Ansätze zu Exaltationen gefunden⁶⁾.

Viel praktischen Nutzen wird dem Chemiker eine ins einzelne gehende optische Erforschung der Acetylen-Derivate schwerlich bringen, denn er wird meist ohne physikalische Hilfsmittel Anzahl und Lage — ob isoliert oder konjugiert — 3-facher Bindungen bestimmen können. Seitdem aber die Polarisierbarkeit chemischer Moleküle, für die deren Molekularrefraktion ein Maß bildet, immer stärker in den Vordergrund tritt, kommt der Spektrochemie ein entsprechend gesteigertes theoretisches Interesse zu. Es wäre daher zu wünschen, daß die russischen Forscher die Frage nach dem Einfluß von Zahl und Lage 3-facher Bindungen auf das optische Verhalten in exakter Weise prüften. Am einfachsten wäre eine Untersuchung ihrer Substanzen in Chinolin oder α -Methyl-naphthalin, da erfahrungsgemäß die spektrochemischen Konstanten aromatischer Körper durch diese Mittel wenig oder gar nicht verändert zu werden pflegen. Noch besser wäre es, Äther oder Ester jener Alkohole, von denen sicher manche flüssige oder niedrigschmelzende Substanzen sein werden, im homogenen Zustand zu untersuchen.

Ob die optische Wirkung isolierter Konjugationen von Doppelbindungen sich summiert, ist nicht bekannt; eine Prüfung dieser Frage ist in Aussicht genommen.

Von Interesse ist schließlich die Frage, wie sich die exaltierende Kraft einer dreifachen Bindung zu der einer doppelten in Systemen aller Art verhält. Im einfachsten Fall, d. h. beim einmaligen Auftreten dieser Bindungen, besteht bekanntlich der bemerkenswerte Unterschied, daß das Brechungsvermögen durch die dreifache, das Zerstreuungsver-

⁴⁾ B. 63, 180 [1930].

⁵⁾ vergl. z. B. Auwers u. Heimke, B. 61, 1032 [1928]; Auwers u. Wunderling, B. 64, 2748 [1931].

⁶⁾ Auwers u. Wolter, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Klasse, 1931, 101.

Ta-

Nr.	Substanz	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$ in %	$E\Sigma_\gamma$
1	$\text{CH}:\text{C.C}:\text{CH}^7)$	+2.44	+2.38 ⁸⁾	+21 ⁷⁾	—
2	$\text{CH}:\text{C.C}:\text{C.CH}_3^9)$	—	+2.70	—	—
3	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{CH}^{10})$	+1.34	+1.37	+35	+41
4	$\text{CH}_3.\text{C}:\text{C.CH}:\text{O}^{11})$	—	+1.31*	—	—
5	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}:\text{C.C}(\text{CH}_3):\text{O}^{12})$	+0.44	+0.46	+18	+20
6	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}:\text{C.C}(\text{C}_2\text{H}_5):\text{O}^{13})$	—	+0.05	—	—
7	$\text{CH}:\text{C.C(OH)}:\text{O}^{14})$	+0.63	—	+16	+18
8	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}:\text{C.C(OH)}:\text{O}^{15})$	+0.94	+0.95	+18	+20
9	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}:\text{C.C(OH)}:\text{O}^{15})$	+0.80	+0.82	+15	+15
10	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}:\text{C.C}(\text{OCH}_3):\text{O}^{15})$..	+0.65	+0.67	+16	+14
11	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}:\text{C.C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{O}^{15})$..	+0.70	+0.70	+13	+16
12	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}:\text{C.C}(\text{OCH}_3):\text{O}^{15})$..	+0.64	+0.62	+11	+13
13	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}:\text{C.C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{O}^{15})$..	+0.59	+0.58	+11	+10
14	$\text{CH}:\text{C.C}:\text{N}^{16})$	+1.94	+1.90	+17	+27
15	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C.C}:\text{C.CH}_3^{17})$	—	+4.42	—	—
16	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C.C}_6\text{H}_5^{18})$	+3.3	+3.55	+100	—
17	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C.CH}:\text{O}^{15})$	+2.81	+3.02	+99	+88
18	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C.C}(\text{OCH}_3):\text{O}^{15})$	+2.16	+2.23	+69	+76
19	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C.C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{O}^{15})$	+2.00	+2.08	+65	+72
20	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C.C}:\text{N}^{16})$	+3.46	+3.58	+81	—
21	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C.C}:\text{C.C}_6\text{H}_5^{15})$	+5.23 ⁺	+6.62 ⁺	—	—

mögen aber eher durch die doppelte Bindung stärker erhöht wird, wie aus dem Verhältnis der Refraktionsäquivalente ohne weiteres hervorgeht:

	H _z	D	H _z -H _a	H _y -H _c
=	1.686	1.733	0.138	0.200 ¹⁹⁾
≡	2.328	2.398	0.139	0.171

⁷⁾ Straus, B. 59, 1676 [1926]. — Der dort für $E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$ angegebene Wert +5.6% beruht auf einer abweichenden Art der Berechnung.

⁸⁾ Aus einer Beobachtung von Lespieau u. Prévost (C. 1925, I 1860) berechnet sich $E\Sigma_D = +2.57$. ⁹⁾ Prévost, a. a. O., S. 368.

¹⁰⁾ Auwers u. Boennecke, A. 476, 274ff. [1929].

¹¹⁾ Viguier, Compt. rend. Acad. Sciences 149, 404 [1909]; Ann. Chim. Phys. [8] 28, 481 [1913]. ¹²⁾ Auwers u. Daniel, Journ. prakt. Chem. [2] 110, 253 [1925].

¹³⁾ André, Ann. Chim. Phys. [8] 29, 567 [1913].

¹⁴⁾ Straus, Heyn u. Schwemer, B. 63, 1090 [1930].

¹⁵⁾ Moureu, Ann. Chim. Phys. [8] 7, 545—562 [1906].

¹⁶⁾ Moureu u. Bongrand, Ann. Chim. Phys. [9] 14, 53 [1920].

¹⁷⁾ Prévost, Ann. Chim. Phys. [10] 10, 374 [1928].

¹⁸⁾ Auwers u. Bergmann, A. 476, 276f. [1929].

¹⁹⁾ Noch klarer tritt dies bei Benutzung der von Straus und R. Kühnel in der auf S. 154 folgenden Arbeit für die Äquivalente der dreifachen Bindung angegebenen Werte

$$2.298 \quad 2.336 \quad 0.114 \quad 0.144$$

zutage.

Tabelle II.

Nr.	Substanz	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_a - \Sigma_o)$ in %	$E(\Sigma_T - \Sigma_o)$
1	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$ ²⁰⁾	—	+2.6	—	—
2	$\text{CH}_3:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$ ²¹⁾	+1.81	+2.10	—	+53
3	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}_2$ ²²⁾	+1.10	+1.13	+45	+45
4	$\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{O}$ ²³⁾	+1.77	+1.85	+42	+47
5	$\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3):\text{O}$ ²⁴⁾	+1.08	+1.13	+34	+38
6	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3):\text{O}$ ²⁵⁾	—	+0.74	—	—
7	$\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OH}):\text{O}$ ²⁶⁾	+1.10	+1.15	+34	+38
8	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OH}):\text{O}$ ²⁶⁾	+0.80	+0.84	+28	+28
9	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OH}):\text{O}$ ²⁷⁾	+0.40	+0.43	+15	+16
10	—	—	—	—	—
11	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{O}$ ²⁸⁾	+0.56	+0.58	+18	+21
12	—	—	—	—	—
13	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{O}$ ²⁹⁾	+0.32	+0.34	+11	+12
14	$\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}:\text{N}$ ²⁹⁾	+1.00	+1.02	+25	+30
15	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$ ³⁰⁾	+3.17	+3.37	+119	+141
16	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$ ³¹⁾	+3.24**	+3.57**	+142**	+173**
17	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{O}$ ³²⁾	+3.19	+3.44	+141	+160
18	<i>trans</i> - $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OCH}_3):\text{O}$ ³³⁾	+1.94	+2.08	+96	+111
19	<i>trans</i> - $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{O}$ ³³⁾	+1.95	+2.10	+92	+105
20	<i>trans</i> - $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}:\text{N}$ ³⁴⁾	+2.41*	+2.61*	+104*	—
21	<i>cis-cis</i> - $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$ ³⁵⁾	+3.15	+3.65	+155	—

Wie sich dies in den verschiedenen Arten von Konjugationen auswirkt, ist aus Tabelle II zu ersehen, in der die Konstanten von Acetylen- und entsprechend gebauten Äthylen-Derivaten nebeneinander gestellt sind. Der Raum-Ersparnis halber sind die Zahlen für die theoretischen und die gefundenen Mol-Refraktionen und -Dispersionen fortgelassen und nur die charakteristischen $E\Sigma$ -Werte in die Tabelle aufgenommen worden. Eine Nachprüfung ermöglichen die Zitate, in denen auf die Stellen verwiesen wird, wo die Originaldaten zu finden sind. Sämtliche Rechnungen wurden mit den Eisenlohrschen Äquivalenten und den Tabellen von Auwers

²⁰⁾ Prévost, Ann. Chim. Phys. [10] 10, 439 [1928].

²¹⁾ Harries u. Düvel, A. 410, 59 [1915]; Auwers, B. 49, 833 [1916].

²²⁾ Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 82, 85 [1910], 84, 32 [1911].

²³⁾ Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 34 [1911].

²⁴⁾ Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 82, 124 [1910], 84, 34 [1911].

²⁵⁾ Tiemann, B. 33, 561 [1900]. ²⁶⁾ Eykman, s. Auwers, A. 432, 87 [1923].

²⁷⁾ Auwers u. Seydel, A. 432, 82f. [1923].

²⁸⁾ Auwers u. Wissebach, A. 432, 73 [1923].

²⁹⁾ Auwers, B. 58, 1774f. [1923].

³⁰⁾ Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 44 [1911].

³¹⁾ Auwers u. Kraul, A. 448, 190f. [1923].

³²⁾ Auwers u. Eisenlohr, a.a.O., S. 65.

³³⁾ Auwers u. Eisenlohr, a.a.O., S. 84.

³⁴⁾ Auwers u. M. Seyfried, A. 484, 234f. [1930]. ³⁵⁾ s. diese Arbeit.

und Boennecke³⁶⁾ durchgeführt. Wo Bestimmungen bei höherer Temperatur vorlagen, sind an den Werten die bekannten Temperatur-Korrekturen angebracht, außerdem die Zahlen durch *kursiven* Druck kenntlich gemacht. Mittelwerte sind durch ein Sternchen, Werte aus Bestimmungen in Lösungen durch ein Kreuz bezeichnet. Fortgelassen sind aus der Zusammenstellung einige kompliziertere Derivate des Phenyl-acetylens, deren Gegenstücke in der Styrol-Reihe nicht bekannt sind.

Die Tabelle weist manche Lücken auf, und ihr Zahlenmaterial erweckt nicht durchgehend den Eindruck unbedingter Zuverlässigkeit. Es kann sich daher bei einem Vergleich der beiden Klassen von Verbindungen vorläufig nur um eine erste Orientierung handeln.

Was zunächst die Überschüsse im Brechungsvermögen betrifft, so findet man im allgemeinen keine allzu großen Unterschiede zwischen den Acetylen- und den Äthylen-Derivaten. Bei den Verbindungen mit einer einfachen — ungestörten oder gestörten — Konjugation trifft man nur an 2 Stellen auffallende Verhältnisse: Erstens erscheinen die Exaltationen der Acetylen-Ketone im Vergleich zu denen der Äthylen-Ketone so niedrig, daß es fraglich ist, ob die betreffenden Präparate völlig rein gewesen sind. Das gilt namentlich für den Körper Nr. 6. Umgekehrt weist das Propiolsäurenitril (Nr. 14) überraschend hohe Überschüsse auf. Da bisher noch kein anderes aliphatisches Acetylen-carbonsäurenitril optisch untersucht worden ist, läßt sich über diesen Befund nicht urteilen, zumal auch an Stelle des noch nicht spektrochemisch geprüften Acrylsäurenitrils das homologe Crotonsäurenitril zum Vergleich gewählt werden mußte. Nicht ganz klar sind auch die Verhältnisse bei den Säuren, wo sowohl bei den Acetylen-, wie bei den Äthylen-Derivaten die Zahlen stärker schwanken, als es innerhalb einer Körpergruppe üblich ist³⁷⁾.

Bei den Substanzen mit einer aus 3 mehrfachen Bindungen bestehenden gehäuften Konjugation sind gleichfalls die Exaltationen der Refraktion in der Acetylen- und Äthylen-Reihe meist einander ähnlich. Aus dem Rahmen fallen nur der Kohlenwasserstoff Nr. 15 und das Phenyl-propiolsäurenitril (Nr. 20). Bei der ersten Verbindung handelt es sich um einen ganz vereinzelt dastehenden Wert, der ohne Nachprüfung nicht als gesichert angesehen werden kann. Dagegen ist an der Richtigkeit der Werte, die Moureu am Phenyl-propiolsäurenitril erhielt, kaum zu zweifeln. Diese Beobachtungen stützen daher den Befund am Propiolsäurenitril und deuten darauf hin, daß tatsächlich Acetylen-nitrile stärker exaltiert sind als Äthylen-nitrile.

Von Acetylen-Derivaten mit einer Konjugation von 4 mehrfachen Bindungen, darunter 2 dreifachen, ist bis jetzt nur das Diphenyl-diacetylen (Nr. 21) optisch untersucht worden. Es wurden außerordentlich hohe Exaltationen gefunden, aber da die Untersuchung in einem Lösungsmittel (Benzol) ausgeführt wurde, ist zu vermuten, daß die Höhe der Überschüsse z. T. dem Medium zuzuschreiben ist. Allerdings hat Moureu festgestellt, daß die Molrefraktion des Phenyl-acetylens in Benzol nicht merklich verändert wird, aber das schließt einen Einfluß dieses Mittels auf einen weit unge-

³⁶⁾ Verlag von Julius Springer, 1914.

³⁷⁾ vergl. dazu Auwers, A. 432, 37ff. [1923].

sättigteren Körper nicht aus. Die Untersuchung des Kohlenwasserstoffs im Schmelzfluß wird voraussichtlich wesentlich niedrigere Werte ergeben.

Der Vergleich mit dem entsprechenden Äthylen-Derivat, dem Diphenylbutadien, wird dadurch erschwert, daß dieses in 3 raumisomeren Formen besteht. Optisch untersucht wurden bis jetzt Präparate der *cis-cis*- und der *cis-trans*-Form, für deren gütige Überlassung ich Hrn. E. Ott verbindlichsten Dank sage. Die feste, scharf schmelzende *cis-cis*-Form lieferte die in die Tabelle eingesetzten Werte, die ungefähr dem entsprechen, was man nach Analogien erwarten durfte³⁸⁾. Bei dem flüssigen *cis-trans*-Isomeren erhielt man dagegen auffallend niedrige und schlecht untereinander stimmende Werte. Da ich sie nicht unterdrücken möchte, gebe ich auch sie am Schluß der Arbeit als Material wieder, ohne damit eine Gewähr für die eine oder die andere der beiden Zahlenreihen übernehmen zu wollen.

Das Zerstreuungsvermögen ist nach der Tabelle bei den Acetylen-Derivaten im allgemeinen weniger stark erhöht als bei den entsprechenden Äthylen-Verbindungen. In manchen Fällen sind allerdings die Exaltationen annähernd gleich; dafür sind in anderen die Unterschiede sehr groß. Eine genauere Prüfung der bei den Acetylenen erhaltenen Zahlen läßt indessen gewisse Zweifel an ihnen auftreten, denn bei manchen Verbindungen erscheinen die Exaltationen der Dispersion im Verhältnis zu der stark erhöhten Refraktion auffallend niedrig. Daß dies etwa von Beobachtungsfehlern herrühre, ist unwahrscheinlich, denn die Erscheinung tritt auch bei leicht rein zu erhaltenden Substanzen auf, deren Untersuchung keine Schwierigkeiten bietet. So muß man die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß vielleicht die gebräuchlichen Atomdispersionen für die 3-fache Bindung nicht ganz richtig sind.

Eisenlohr³⁹⁾ selber bezeichnet die von ihm aus Beobachtungen von Brühl und Moureu abgeleiteten Äquivalente für die 3-fache Bindung nur als „Annäherungswerte“. Abgesehen davon, daß das zugrunde liegende Material beschränkt ist, ergeben sich aus seinen Zahlen für $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ stark voneinander abweichende Werte, je nachdem man den Wert für H_α von den für H_β und H_γ angegebenen Werten abzieht, oder die als Werte von $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ bezeichneten Zahlen wählt. Es röhrt dies davon her, daß bei der Berechnung der verschiedenen Werte einmal gewisse Beobachtungen mitverwertet, das andere Mal aber verworfen wurden, ein Verfahren, das unzulässig ist⁴⁰⁾.

Da es sich bei der Dispersion um verhältnismäßig kleine Beträge und bei ihren Exaltationen um noch kleinere handelt, können sich schon mäßige Fehler der Dispersionsäquivalente bei den Rechnungen stark auswirken. Damit die Spektrochemie der Acetylen-Derivate auf eine sichere Grundlage gestellt wird, ist daher eine sorgfältige Neubestimmung der Konstanten für die 3-fache Bindung erforderlich, und es wäre sehr zu wünschen, daß

³⁸⁾ vergl. Auwers, Journ. prakt. Chem. [2] 105, 367 ff. [1923].

³⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 75, 605 [1910].

⁴⁰⁾ Hr. F. Straus wies vor längerer Zeit in einem Brief an mich gleichfalls auf diesen Fehler hin. — Dieser Zwiespalt kehrt übrigens in Eisenlohrs Tabelle der Atomrefraktionen fast regelmäßig wieder und sollte bestätigt werden.

diese Arbeit bald durchgeführt würde⁴¹⁾. Das Wesen der 3-fachen Bindung ist im Vergleich zu dem der Doppelbindung bis jetzt weit weniger Gegenstand moderner chemischer Theorien gewesen, was wohl in erster Linie in unserer geringeren Kenntnis von den weniger leicht zugänglichen und schwieriger rein zu erhaltenen Acetylen-Verbindungen seinen Grund hat. Ein eingehenderes Studium dieser Substanzen unter neuen Gesichtspunkten dürfte auch deswegen lohnend sein, weil die räumlichen Verhältnisse bei ihnen einfacher sind als bei den Äthylen-Derivaten.

Von

spektrochemischem Beobachtungsmaterial

teile ich, außer den Bestimmungen an den Diphenyl-butadienen, noch solche am Propargyl-phenyl-äther und am Propiolsäure-äthylester mit. Das Präparat des Äthers stammt von Hrn. Claisen; den Ester verdanke ich Hrn. F. Straus. Messungen an der freien Propiolsäure lasse ich fort, weil Hr. Straus mir später schrieb, daß die Probe möglicherweise nicht ganz frei von schwer zu entfernendem Wasser gewesen sei.

cis-cis-Diphenyl-butadien.

$d_4^{19.5} = 0.9707$; daraus $d_4^{100.6} = 0.9697$. — $n_a = 1.61831$, $n_{He} = 1.63473$, $n_B = 1.66748$ bei 100.6° ⁴²⁾.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{18}H_{14}$	67.39	67.95	1.82
(206.11)	74.50	76.08	4.66
Cef.			
E.M.	+7.11	+8.13	+2.84
F.Z.	+3.45	+3.94	+156%

⁴¹⁾ Dieser Wunsch ist bis zu einem gewissen Grade bereits erfüllt, denn Hr. F. Straus, der vor einigen Jahren zu mir brieflich die Absicht geäußert hatte, eine Neubestimmung der refraktometrischen Äquivalente der 3-fachen Kohlenstoffbindung vorzunehmen, teilte mir mit, daß er dieses Unternehmen an einem sehr reinen Präparat von α -Heptin, $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C \cdot CH$, begonnen habe, und schickte mir dann die nachstehend abgedruckte Arbeit, wofür ich verbindlichsten Dank sage. Wenn auch eine Bestätigung der neuen Werte durch Untersuchung einiger weiterer Acetylen-Kohlenwasserstoffe erwünscht ist, so verdienen die Zahlen doch in Würdigung der besonders sorgfältigen Durchführung der Arbeit schon jetzt Vertrauen.

Ich habe daher die Beobachtungen an den in Tabelle II verzeichneten Acetylen-Derivaten mit Hilfe der Strauss'schen Werte einer neuen Berechnung unterworfen. Daß sich dabei für die spezif. Exaltationen der Refraktion nur belanglose Änderungen ergeben würden, war zu erwarten. Stärker prägt sich die Erhöhung der Dispersionswerte aus, doch ist auch bei ihnen in der Mehrzahl der Fälle die Zunahme verhältnismäßig gering, denn sie schwankt bei Substanzen mit einem Molekulargewicht von etwa 100 an zwischen 2 % und 5 %. Stärker sind die Änderungen bei Verbindungen mit kleinem Molekulargewicht oder mehreren 3-fachen Bindungen. Für das Diacetylen zeigt dies Straus in der nachstehenden Arbeit; für Propiolsäure wird $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +23\%$ und $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = +26\%$, statt +16% und +18%, und für ihr Nitril findet man $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +35\%$ und $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = +33\%$, statt +17% und +27%.

Im ganzen werden nach der Neuberechnung die $E\Sigma$ -Werte der Acetylen-Derivate mit Konjugationen denen der entsprechenden Äthylen-Verbindungen ähnlicher, doch bleibt der charakteristische Unterschied bestehen, daß bei Acetylen-Derivaten mit stark gesteigertem Brechungsvermögen das Zerstreuungsvermögen nicht entsprechend erhöht ist. Dies darf nunmehr als Tatsache betrachtet werden.

Von einer Veröffentlichung der neuen Zahlen sehe ich vorläufig ab, da die Äquivalente für die 3-fache Bindung möglicherweise noch kleine Änderungen erfahren können.

⁴²⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. P. Heimke.

cis-trans-Diphenyl-butadien.

I. $d_4^{19.7} = 1.0072$. — $d_4^{20} = 1.007$. — $n_x = 1.61716$, $n_{He} = 1.62737$, $n_3 = 1.65481$, $n_y = 1.68419$ bei 19.7° . — $n_4^{20} = 1.6272^{42}$.

II. $d_4^{20.3} = 0.9974$. — $d_4^{20} = 0.999$. — $n_x = 1.59679$, $n_{He} = 1.60532$, $n_3 = 1.62830$, $n_y = 1.65212$ bei 22.2° . — $n_4^{20} = 1.6063^{42}$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{14}\left[\begin{smallmatrix} 8 \\ 3 \end{smallmatrix}\right]^{=}(206.11)$	67.39	67.95	1.82	2.91
Gef. { I	71.62	72.57	3.46	6.08
{ II	70.39	71.20	2.98	5.18
EM { I	+4.23	+4.62	+1.64	+3.17
II	+3.00	+3.25	+1.16	+2.27
EΣ { I	+2.05	+2.24	+90%	+109%
II	+1.46	+1.58	+64%	+78%

Propargyl-phenyl-äther.

$d_4^{14.4} = 1.0375$. — $n_\alpha = 1.53907$, $n_{He} = 1.54518$, $n_3 = 1.55795$, $n_y = 1.56986$ bei 14.4° ⁴³.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_8O\left[\begin{smallmatrix} 8 \\ 3 \end{smallmatrix}\right]^{=}(132.06)$	39.48	39.80	0.97	1.53
Gef.	39.88	40.26	1.15	1.87
EM	+0.40	+0.46	+0.18	+0.34
EΣ	+0.30	+0.38	+19%	+22%

Propiolsäure-äthylester.

I. $d_4^{12.3} = 0.9679$. — $d_4^{20} = 0.960$. — $n_\alpha = 1.41097$, $n_{He} = 1.41365$, $n_3 = 1.42049$ bei 12.3° ⁴⁴.

II. $d_4^{15.6} = 0.9645$. — $d_4^{20} = 0.961$. — $n_\alpha = 1.40917$, $n_{He} = 1.41198$, $n_3 = 1.41854$, $n_y = 1.42389$ bei 15.6° ⁴⁴.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_6O\left[\begin{smallmatrix} 8 \\ 3 \end{smallmatrix}\right]^{=}(98.05)$	24.78	24.94	0.47	0.72
Gef. { I	25.15	25.30	0.51	—
{ II	25.14	25.29	0.51	0.79
EM (Mittel)	+0.37	+0.36	+0.04	+0.07
EΣ ,	+0.37	+0.37	+9%	+10%

Marburg, Chemisches Institut.

⁴³) Bestimmungen von Hrn. Dr. F. Krollpfeiffer.

⁴⁴) Bestimmungen von Hrn. Dr. H. Mauss.