

Lösung wird zur Entfernung von Zimtsäure mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Alle Operationen müssen unter guter Kühlung vorgenommen werden, man erhält dann eine Ausbeute von etwa 80 %. Zur weiteren Reinigung kann die Persäure in wenig Essigester gelöst und mit Petroläther gefällt werden; Schmp. 67–68° (unt. Zers.).

0.1800 g Sbst. gaben eine 21.1 ccm n_{10} -Thiosulfat entsprechende Menge Jod (ber. 21.0 ccm). Bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle verbrauchten 0.6600 g Sbst. in 20 ccm Alkohol 176 ccm Wasserstoff (ber. für 2 Mol. 180 ccm); der Rückstand bestand aus reiner Hydrozimtsäure.

Eine Lösung von 2.332 g Perzimtsäure in 100 ccm Benzol wurde so lange unter Rückfluß gekocht, bis nur noch Spuren von Persäure vorhanden waren (Dauer etwa 3 Tage). 80 ccm der Lösung hinterließen dann 1.58 g Rückstand als braun gefärbte Krystallmasse, die schwach nach Phenyl-essigsäure roch; Schmp. 102 – 122°, Misch-Schmp. mit Zimtsäure 123–129°, mit Phenyl-essigsäure 60–93°. Beim Umkrystallisieren konnte neben kleinen Mengen harziger Produkte nur Zimtsäure erhalten werden.

33. Werner Kuhn: Einfachste Grundlagen und Gesetze der optischen Drehung.

(Vortrag vor der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Mainz am 29. September 1932; eingegangen am 19. Dezember 1932.)

Schon seit Pasteur ist es bekannt, daß das optische Drehungsvermögen bei solchen Verbindungen auftritt, deren Struktur so unsymmetrisch ist, daß ein herausgegriffenes Molekül sich durch Drehungen und Translationen mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung bringen läßt. Eine besondere Klasse von solchen Verbindungen sind die Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, also solche Verbindungen, bei denen das zentrale Kohlenstoffatom mit 4 verschiedenen Substituenten verknüpft ist, welche sich an den Ecken eines regulären oder verzerrten Tetraeders befinden (Fig. 1). Aber auch Verbindungen wie die Spirane (Fig. 2) und anorganische

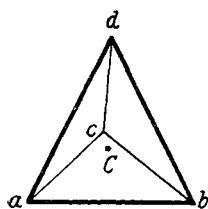


Fig. 1 a.

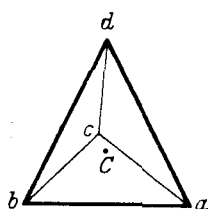


Fig. 1 b.

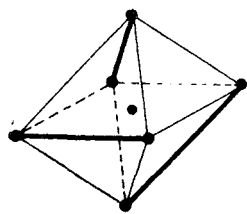


Fig. 3 a.

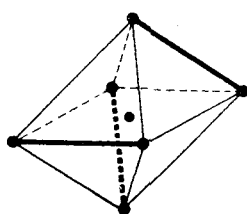


Fig. 3 b.

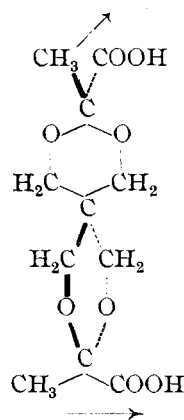


Fig. 2.

Stoffe vom Typus des $[\text{Co en}_3]\text{X}_3$ (Fig. 3) ($\text{en} = \text{\AA}thylendiamin$) k\u00f6nnen optische Aktivit\u00e4t zeigen. Das Prinzip, da\u00df optische Aktivit\u00e4t allgemein bei solchen Verbindungen anzutreffen ist, welche mit ihrem Spiegelbild nicht zu Deckung zu bringen sind, hat sich bis in alle Einzelheiten best\u00e4tigt.

Trotzdem nun dieses wichtige Kriterium eine so allgemeine G\u00fcltigkeit besitzt, l\u00e4\u00dft uns die Betrachtungsweise zun\u00e4chst im Stich, wenn es sich darum handelt, \u00fcber die Gr\u00f6\u00dfe oder auch nur \u00fcber das Vorzeichen der Drehung eine Aussage zu machen. Versuche, ein Verst\u00e4ndnis des Drehungsvorganges durch Annahme unsymmetrischer Valenzfelder zu erreichen, sind \u00fcber die Aufstellung ziemlich willk\u00fcrlicher Behauptungen nicht hinausgekommen. Wenn man ein wirkliches Verst\u00e4ndnis der Drehung und einen Einblick in die Zusammenh\u00e4nge zwischen optischer Drehung und chemischer Konstitution erreichen will, mu\u00df man das Problem, au\u00dfer von der chemischen Seite, auch von der rein optischen, physikalischen Seite betrachten¹⁾. Es zeigt sich dann, da\u00df das physikalische \u00c4quivalent der unsymmetrischen Struktur in einer entsprechenden Beschaffenheit der im Sichtbaren und Ultravioletten gelegenen Absorptionsbanden dieser Stoffe zu suchen ist.

Der erste Teil der Betrachtungen, die wir durchzuf\u00fchren haben, wird also darin bestehen, zu zeigen, da\u00df das Drehungsverm\u00f6gen durch besondere Eigenschaften der Absorptionsbanden veranla\u00dft wird. Als Erstes wird sich dabei ergeben, da\u00df es einen Sinn hat, von einem Drehungsbeitrag einzelner Absorptionsbanden zur Gesamtdrehung zu sprechen. Daran anschlie\u00dfend wird die modellm\u00e4\u00dfige Charakterisierung der optisch aktiven Wirksamkeit der einzelnen Absorptionsbanden vorgenommen. Schlie\u00dflich wird die Zur\u00fcckf\u00fchrung der Gesamtdrehung auf die Beitr\u00e4ge einzelner Absorptionsbanden f\u00fcr die Zusammenh\u00e4nge zwischen Drehung und Konstitution ausgewertet. Die Frage nach der Gesamtdrehung wird n\u00e4mlich auf die Frage nach dem Drehungsbeitrag einzelner Banden und damit einzelner Teile des Molek\u00fcls zur\u00fcckgef\u00fchrt. (Wir d\u00fcrfen als bekannt voraussetzen, da\u00df einzelne Absorptionsbanden f\u00fcr ganz bestimmte Atomgruppen charakteristisch sind und also diesen Gruppen in erster N\u00e4herung zugewiesen werden d\u00fcrfen. So kommt z. B. eine sog. C:O-Bande bei 2900 \u00c5 bei allen Verbindungen vor, die eine Aldehyd- oder Keton-C:O-Gruppe im Molek\u00fcl enthalten.)

Zuerst soll nunmehr gezeigt werden, auf welche Weise die Drehung mit der Existenz von Absorptionsbanden zusammenh\u00e4ngt. Wir k\u00f6nnen dabei empirisch vorgehen und darauf hinweisen, da\u00df Cotton^{1a)} bereits vor etwa 30 Jahren festgestellt hat, da\u00df das Drehungsverm\u00f6gen im Bereiche der Absorptionsbanden optisch aktiver Stoffe einen charakteristischen anomalen Verlauf hat, und da\u00df die Drehungs-Anomalie Hand in Hand geht mit dem sog. Zirkulardichroismus, welcher darin besteht, da\u00df die Absorptionskoeffizienten f\u00fcr rechts-zirkulares und links-zirkulares Licht ungleich gro\u00df sind. Rechts-zirkulares Licht ist dabei solches, bei dem der elektrische Vektor des Lichtstrahls im Verlaufe einer Schwingung zwar stets gleichen Betrag, aber verschiedene Richtung einnimmt, in solcher Weise,

¹⁾ M. Born, *Physikal. Ztschr.* **16**, 251 [1915]; C. W. Oseen, *Ann. Physik* **48**, 1 [1915]; W. Kuhn, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* **4**, 14 [1929], *Naturwiss.* **19**, 854 [1931].

^{1a)} A. Cotton, *Ann. Chim. Phys.* **8**, 347 [1896].

daß der Endpunkt des elektrischen Vektors auf einem Kreise nach rechts umläuft (Fig. 4). Bei links-zirkularem Lichte ist der Umlaufsinn umgekehrt²⁾.

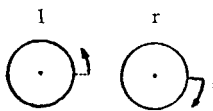


Fig. 4.
Zeitliche Änderung
der elektrischen Feld-
stärke in links, bzw.
rechts zirkularem
Lichtstrahl.

Bei einem typischen Beispiel, einer Lösung von Chromtartrat in Kalilauge³⁾, ist der Verlauf von Drehung, gewöhnlicher Absorption und Zirkulardichroismus aus Fig. 5 zu ersehen. Man sieht wie die Drehung (Kurve 1) im Absorptionsgebiet zunächst ansteigt, ein Maximum durchläuft, das Vorzeichen wechselt, ein Minimum durchläuft und dann allmählich wieder einen normalen Verlauf annimmt. Der Dichroismus an derselben Lösung ist, in besonderem Maßstab gezeichnet, in Kurve 2, die Absorption in Kurve 3 dargestellt.

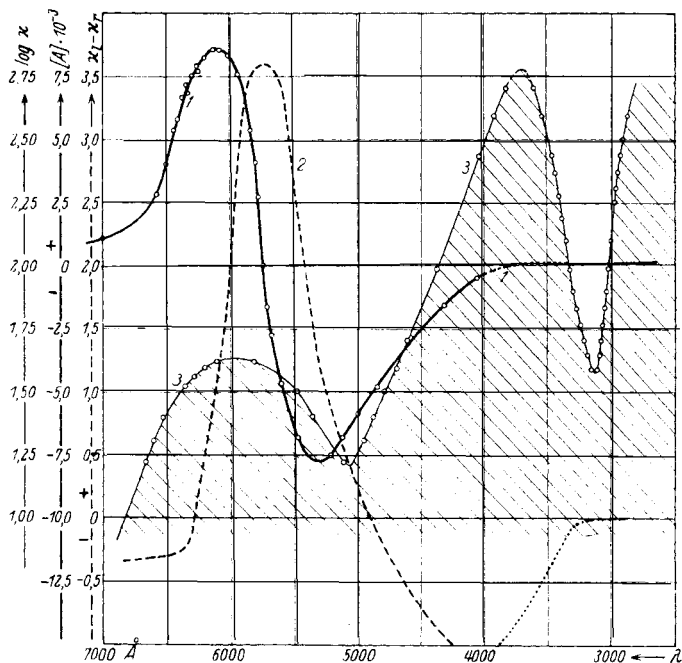


Fig. 5. Chromkaliumtartrat in Wasser. Konzentration des Cr = 2.410 g/Liter;
C = 0.0464 g-Atom/Liter

1.: Atomare Drehung des Cr: $[A] = \frac{\alpha \cdot 100}{d \cdot C}$; (α = beob. Drehung, d = Schicht in cm)

2.: Zirkulardichroismus (Differenz der atomaren Absorption für links und rechts zirkuläres Licht): $\alpha_l - \alpha_r$

3.: Atomare Absorption des Cr: $\alpha = \frac{I}{d \cdot C} \log \frac{J_0}{J}$

²⁾ vergl. die Übersicht B. 63, 191 [1930].

³⁾ Zuerst gemessen im Sichtbaren von A. Cotton, l. c.; wiedergegeben in Fig. 5 auf Grund einer auch das Ultraviolett umfassenden Neumessung von W. Kuhn u. A. Szabo, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 59 [1931]. Die Definitionen sind im Text zu Fig. 5 ausführlicher angegeben, weil an einer diesbezüglichen Stelle der Originalarbeit ein störender Druckfehler vorliegt.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei anderen anorganischen wie auch bei den organischen Verbindungen^{3a)}. Die Zusammenhänge zwischen Zirkulardichroismus und Drehung sind quantitativ, d. h. wir können die Drehung vorausberechnen, wenn der Zirkulardichroismus gemessen ist, und umgekehrt. Bei dem vorhin gezeigten Beispiel des Chromtartrats in Kalilauge berechnet man z. B. auf Grund der beobachteten Dichroismus-Kurve Fig. 5, Kurve 2, eine Drehung Fig. 6, Kurve 2, während die tatsächlich gefundene Drehung in Fig. 6, Kurve 1, gegeben ist und, wie man sieht, mit der berechneten Kurve übereinstimmt.

Wenn eine Verbindung mehrere Absorptionsstellen enthält, so wird die beobachtbare Drehung gleich der Summe der Beiträge der einzelnen Absorptionsbanden, wobei sich die Beiträge der einzelnen Banden je aus dem Zirkulardichroismus der einzelnen Banden berechnen. Ein Beispiel hierfür ist das neulich untersuchte β -Octylnitrit⁴⁾. In Fig. 7 ist der an dieser Verbindung beobachtete Zirkulardichroismus dargestellt. Er zerfällt in mehrere Abschnitte und ist teils positiv, teils negativ. Aus diesem Dichroismus ist in Fig. 8 die Drehung (Kurve 2) vorausberechnet⁵⁾, während die tatsächlich beobachtete Drehung durch Fig. 8, Kurve 1, dargestellt ist. Auch hier findet sich eine bis ins einzelne gehende Übereinstimmung.

Physikalisch gesehen, liegt die Tatsache dieses quantitativen Zusammenhanges darin begründet, daß die Drehung vom optischen Standpunkt aus als eine zirkulare Doppelbrechung zu betrachten ist. Das heißt, es sind bei einer drehenden Substanz die Brechungsindices für rechts- und links-zirkulares Licht verschieden groß.

Wer also die Drehung mißt, stellt fest, daß die Substanz sich in Bezug auf Refraktion einem rechts und links zirkularen Strahle gegenüber verschieden verhält, und wer den Zirkulardichroismus mißt, stellt fest, daß sie sich in Bezug auf Absorption im

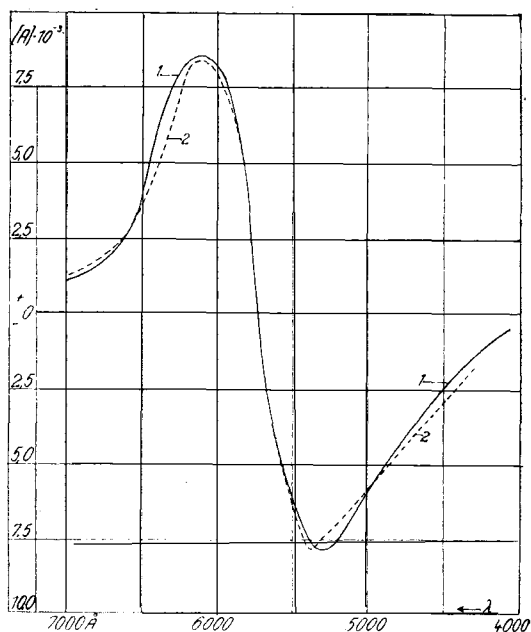


Fig. 6. Chromkaliumtartrat in Wasser.

Konzentration wie Fig. 5.

- 1.: Drehungsverlauf beobachtet.
- 2.: Drehungsverlauf aus Dichroismus (Kurve 2 der Fig. 5) vorausberechnet.

^{3a)} vergl. namentlich A. Cotton, l. c.; L. Natanson, Journ. Phys. Rad. [4] 8, 321 [1909]; G. Bruhat, Ann. Physique 3, 232 [1915]; L. Tschugaeff u. A. Ogorodnikoff, Ztschr. physikal. Chem. 74, 503 [1910]; T. M. Lowry, Transact. Faraday Soc. 26, 267 [1930] und andere.

⁴⁾ W. Kuhn u. H. L. Lehmann, Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 32 [1932].

⁵⁾ Die Einzelbeiträge der Banden siehe l. c. Anm. 4, insbesondere S. 44 (Fig. 3c).

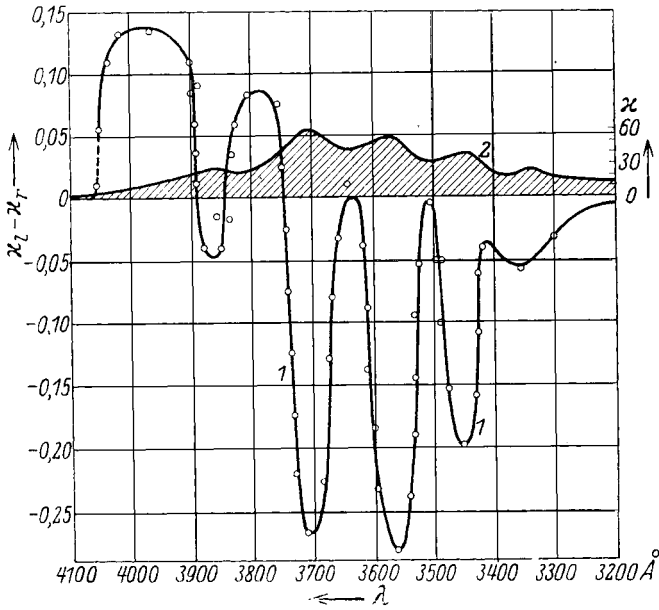


Fig. 7. β -Octylnitrit

(rechtsdrehend aus rechtsdrehendem Methyl-*n*-hexyl-carbinol), 2% in Hexan.
 1.: Zirkulardichroismus. 2.: Gewöhnliche Absorption.

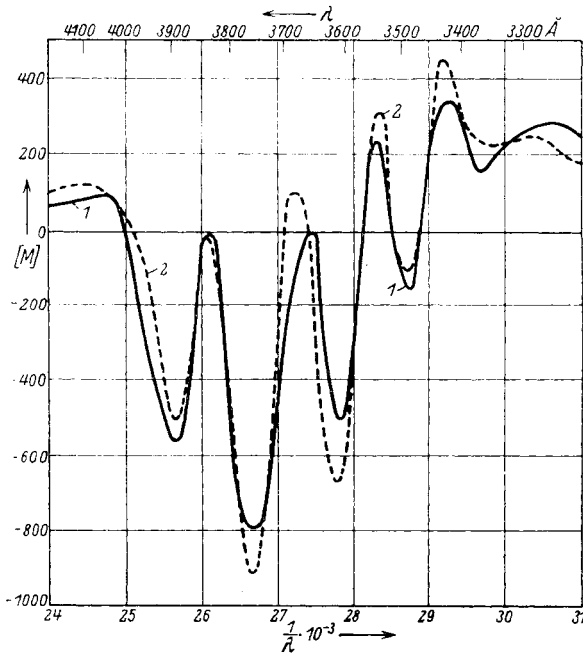


Fig. 8. β -Octylnitrit, 2% in Hexan.

- 1.: Drehungsverlauf beobachtet.
- 2.: Drehungsverlauf berechnet als Summe der Drehungsbeiträge der 6 Dichroismus-Einzelbanden von Kurve 1 Fig.7.

rechts und links zirkularen Lichte ebenfalls verschieden verhält. Dieses als prinzipielle Bemerkung. Praktisch und für das folgende wichtig ist vor allem die Feststellung:

Die optische Drehung einer Verbindung setzt sich stets zusammen als Summe der Beiträge der einzelnen Absorptionsbanden der Verbindung. Der Beitrag einer bestimmten Bande wird am größten, wenn wir in die Nähe ihres Absorptionsbereiches kommen, aber er behält stets endliche Beträge, wenn wir in größere Entfernung von der Bande gehen.

Nun hat sich am Falle des β -Octylnitrits gezeigt, daß in einer und derselben Verbindung Absorptionsbanden mit positivem und solche mit negativem Vorzeichen des Dichroismus und dementsprechend mit entgegengesetztem Vorzeichen des Drehungsbeitrages vorkommen (wobei das Vorzeichen des Beitrags auf der langwelligen Seite der betreffenden Bande gemeint ist). Es läßt sich zeigen, daß dieses Verhalten ganz allgemein ist, daß also in einer Verbindung stets mehrere Banden (z. B. im Blauen und Ultravioletten) vorkommen, welche Beiträge entgegengesetzten Vorzeichens im Sichtbaren liefern. Die Drehung im Sichtbaren ist somit stets das Ergebnis einer Summation vieler positiver und negativer Größen, welche sich beinahe, aber nicht ganz kompensieren. Einfacher als die Frage nach dem Ergebnis dieser Summierung ist daher die Frage nach der Beschaffenheit, die eine bestimmte Absorptionsbande haben muß, damit sie optisch aktiv wird, damit sie zum Beispiel einen positiven Drehungsbeitrag im Sichtbaren liefert. Diese Frage läßt sich nun tatsächlich beantworten, und das Ergebnis ist das folgende:

Bei der gewöhnlichen Absorption oder Emission von Licht kann man sich vorstellen, daß eine elektrische Ladung, z. B. ein Elektron, im Molekül an einer bestimmten Stelle Schwingungen ausführt, etwa in Richtung der Molekül-Achse (Fig. 9). Bei optisch aktiven Absorptionsbanden ist der mit der Absorption von Licht verknüpfte Schwingungsvorgang etwas komplizierter als eben geschildert. Im einfachsten Falle müssen bei Betätigung einer optisch aktiven Bande mindestens 2 Ladungen im Molekül sich gleichzeitig bewegen, und zwar zwei Ladungen, die an verschiedenen Stellen im Molekül lokalisiert sind, und die Bewegung muß im Optimum so beschaffen sein, daß bei der gleichzeitigen Bewegung der beiden Ladungen die eine sich z. B. von links nach rechts, die andere von vorn nach hinten bewegt

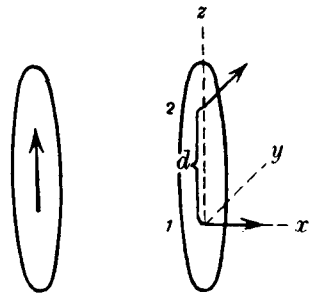


Fig. 9.

Fig. 10.

Das will also heißen: Der Unterschied in der Absorption von links- und rechts-zirkularem Licht und damit der Drehungsbeitrag der Absorptionsbande ist dann besonders groß, wenn die beiden Ladungen so miteinander verknüpft sind, daß, wenn die eine Ladung sich nach rechts bewegt, die andere zwangsläufig nach hinten aus schlägt und umgekehrt. Eine Schwingung mit diesen Eigenschaften (Fig. 10)

Charakteristische Schwingungsform von einfachster optisch aktiver Absorptionsbande. Eine Bande von diesem Typus gibt im Langwelligen links gerichtete Drehungsbeiträge.

würde einen Drehungsbeitrag geben, der auf der langwelligen Seite der Absorptionsbande nach links gerichtet ist.

Mit dieser Aussage ist das Problem der absoluten Konfiguration in greifbare Nähe gerückt. Wenn wir von einer Absorptionsbande eines in bestimmter Konfiguration vorgegebenen Moleküls behaupten können, daß die Bande diesem Typus (Fig. 10) entspricht, so können wir behaupten, daß der vorgegebene Antipode mit der (im Langwelligen) linksdrehenden Modifikation des Stoffes identisch ist. Ähnliche Aussagen, ebenfalls mit Angabe des absoluten Drehsinnes, lassen sich machen für Absorptionsbanden, an deren Zustandekommen mehr als zwei Elektronen beteiligt sind, z. B. an Systemen der Art, wie sie bei anorganischen Komplexverbindungen (Fig. 3) vorkommen. Die Schwierigkeit besteht zurzeit in der Abschätzung der zwischen den Molekülteilen wirkenden Koppelungskräfte, denn durch diese Kräfte wird die der Figur 10 oder ähnl. entsprechende Beschaffenheit der innermolekularen Elektronen-Schwingungen zustande gebracht.

Ein System, welches aus einer isotrop am Zentralatom schwach gebundenen Ladung und drei identischen, auf den Kanten eines Oktaeders stärker gebundenen, linear schwingenden Elektronen besteht, würde unter Voraussetzung der in Fig. 11 dargestellten Anordnung bei elektrodynamischer Koppelung im Sichtbaren eine Linksdrehung geben.

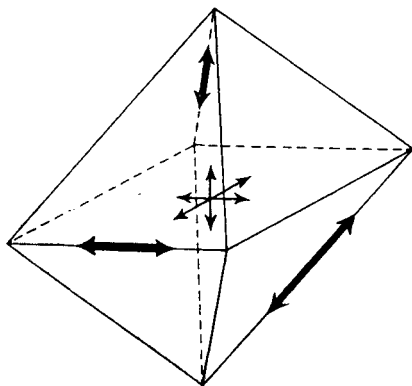


Fig. 11. Schematisiertes Ersatzmodell einer Wernerschen Komplexverbindung (soll Fig. 3a entsprechen).

Es wäre damit ein, wenn auch vorerst noch schwacher, Hinweis auf die absolute Konfiguration von Verbindungen wie den Tri-äthylendiamin-kobaltisalzen (Fig. 3) gegeben⁶⁾.

Wie dem nun sei, ob die Koppelungen richtig eingesetzt sind oder nicht, man erkennt, daß bei Vorhandensein von Koppelungskräften in unsymmetrischen Verbindungen tatsächlich Absorptionsbanden von den geforderten Eigenschaften zu erwarten sind; z. B. ist einzusehen, daß bei einer Verbindung vom Spiran-Typus die Bewegung eines Elektrons in einem Molekülteil durchaus eine senkrecht dazu gerichtete Bewegung in einem anderen

Molekülteil zur Folge haben kann. Wir können das dadurch zum Ausdruck bringen, daß wir in der Spiran-Formel (Fig. 2) die Richtung von H zu COOH je durch einen Pfeil markieren. Wir erhalten dann als Charakteristikum der Spiran-Formel genau das für die einfachste optisch aktive Absorptionsbande charakteristische Bild (Fig. 10). In ganz ähnlicher Weise wie oben bei den anorganischen Verbindungen kann auch hier eine Aussage über die absolute Konfiguration gemacht werden, sobald man über die Natur der Koppelungskräfte konkrete Annahmen macht. Wenn man sich z. B. in dem Molekül Fig. 2 die COOH-Gruppe je durch eine an der Stelle jener Gruppe

⁶⁾ Auf die besondere Einfachheit dieses Verbindungs-Typus wurde z. B. von T. M. Lowry (Transact. Faraday Soc. 26, 314 [1930]) hingewiesen.

befindliche, elastisch gebundene Ladung ersetzt denkt mit Schwingungsmöglichkeit in Richtung $\text{CH}_3 \rightarrow \text{COOH}$ und umgekehrt, und wenn man zwischen diesen Ladungen (COOH-Gruppen) elektro-dynamische Kopplung annimmt, so ergibt sich sofort und leicht, daß der in Fig. 2 dargestellte Antipode derjenige ist, der im Langwelligen nach rechts dreht⁷⁾.

Durch diese Ausführungen ist wohl genügend betont, daß für das Optisch-aktiv-werden einer Absorptionsbande das Wesentliche ist, daß die der Bande zugehörige elektrische Schwingung im Molekül nicht lokalisiert bleibt, sondern von einem gegebenen Substituenten auf die übrigen unter Umständen zunächst farblosen Substituenten der Verbindung übergreift. Dieses Übergreifen ist wesentlich und macht erst die optische Aktivität aus. Wir haben diese Teilnahme an und für sich farbloser Substituenten an der Schwingung einer im Molekül vorhandenen chromophoren Gruppe als vicinale Wirkung der Substituenten bezeichnet.

Wir fragen nun darnach, wie das optisch aktive Verhalten eines derartigen Substituenten vom chemischen Aufbau und von chemischen Eingriffen abhängen wird. Es zeigt sich, daß ein weitgehender Überblick erhalten werden kann auf Grund der drei folgenden, ganz einfachen Aussagen, die auf Grund des oben Auseinandergesetzten durchaus selbstverständlich erscheinen müssen: 1. Der Drehungsbeitrag einer Absorptionsbande ist im allgemeinen dann besonders groß, wenn die die Absorptionsbande erzeugende chromophore Stelle des Moleküls nahe am Asymmetrie-Zentrum gelegen ist. 2. Die chromophoren Stellen, die Absorptionsbanden im Sichtbaren und nahen Ultravioletten liefern, sind, was den Betrag ihrer Drehungsbeiträge im Sichtbaren betrifft, als besonders wichtig zu betrachten. 3. Betrifft den Einfluß chemischer Änderungen: Wenn eine bestimmte, optisch aktiv wirksame Absorptionsbande ins Auge gefaßt wird, so ist die durch einen chemischen Eingriff bewirkte Änderung im optisch aktiven Verhalten der Bande um so größer, in je größerer Nähe der die Bande bewirkenden chromophoren Stelle die chemische Veränderung vorgenommen wird; die Änderung ist also am größten, wenn die chromophore Stelle selber chemisch geändert wird.

Nr. 1 ist vollständig enthalten in einem schon von Tschugaeff⁸⁾ formulierten Entfernungs-Satz, wonach die Einführung von Substituenten in großer Entfernung vom asymmetrischen Zentrum das Drehungsvermögen nicht mehr stark verändert. Aus den voranstehenden modellmäßigen Betrachtungen folgt die Aussage Nr. 1 insofern, als ja die optische Aktivität einer Bande dadurch zustande kommt, daß der Schwingungsvorgang von der chromophoren Gruppe aus auf die Nachbarschaft im Molekül übergreift. Dieses Übergreifen gestaltet sich offenbar um so unsymmetrischer, je unsymmetrischer die Umgebung der chromophoren Gruppe ist, d. h. je näher diese Stelle am Asymmetrie-Zentrum liegt.

⁷⁾ Der Schwingungs-Typus der langwelligsten Absorptionsbande des Systems Fig. 2 wäre also dadurch gekennzeichnet, daß der eine der in Fig. 2 eingezeichneten Pfeile um 180° gedreht wird.

⁸⁾ L. Tschugaeff, B. **31**, 360 [1898].

Nr. 2 folgt aus der Tatsache, daß der Drehungsbeitrag einer Absorptionsbande um so größer ist, in je größerer Nähe der Bande der Drehungsbeitrag genommen wird (Fig. 5). Durch Kombination von 1 und 2 folgt übrigens, daß die nach 2 zu erwartende Wichtigkeit einer Absorptionsbande verloren gehen kann, wenn die entsprechende chromophore Stelle weit vom Asymmetrie-Zentrum abliegt.

Die in Nr. 3 enthaltene Regel haben wir als Vicinalregel bezeichnet. Sie ist als Entfernungs-Regel definiert, geht aber inhaltlich über die Tschugaeffsche Aussage wesentlich hinaus. Sie gestattet nämlich, Aussagen betreffend Änderung von Drehungsbeiträgen auch da zu machen, wo ein chemischer Eingriff in großer Nähe vom Asymmetrie-Zentrum erfolgt, eine Aussage, die auf Grund der Tschugaeffschen Regel nicht möglich ist. Die Begründung von Nr. 3 aus den modellmäßigen Betrachtungen ergibt sich ähnlich wie bei Nr. 1 daraus, daß das optisch aktive Verhalten durch die räumliche Beschaffenheit der betreffenden Schwingung bestimmt ist (Art und Weise des Übergreifens der Schwingung von der chromophoren Stelle auf die Nachbar-Substituenten). Ein Eingriff an der chromophoren Stelle wird die räumliche Beschaffenheit der Schwingung und damit deren optisch aktives Verhalten besonders stark treffen, und es wird umgekehrt die Beschaffenheit der Schwingung um so weniger geändert, in je größerer Entfernung von der chromophoren Stelle der Eingriff erfolgt.

Es ist hier zu betonen, daß Nr. 3 nur für kleine chemische Änderungen Gültigkeit besitzt, während große chemische Änderungen auch noch auf beträchtliche Distanzen die Beschaffenheit der Absorptionsbanden zu verändern vermögen. Als klein sind solche chemische Änderungen zu betrachten, die die Reihenfolge der Substituenten bezügl. ihres chemischen und optischen Typus namentlich an dem dem optisch aktiven Kohlenstoffatom zugewendeten Ende unverändert lassen⁹⁾.

So einfach und einleuchtend jede einzelne der Regeln 1—3 ist, so mannigfaltig sind die Möglichkeiten, die sich durch ihre Kombination ergeben. Eine diesbezügliche Andeutung ist bereits im Anschluß an Nr. 2 gemacht worden.

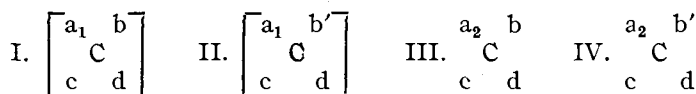
Im allgemeinen, insbesondere wenn die chemischen Unterschiede zwischen den zu betrachtenden Verbindungen groß sind, wird man darum nicht beliebig gestellte Probleme beantworten können. Die praktische Bedeutung der Regeln besteht darin, daß man die Fälle erkennen und angeben kann, in denen sich Bestimmungen der relativen Konfiguration mit Hilfe von Drehungsmessungen ausführen lassen. Wie solche Betrachtungen sich gestalten, wird an den folgenden Beispielen und dann namentlich in der auf S. 177 folgenden Abhandlung von K. Freudenberg gezeigt werden.

1. Es gibt Gruppen von Verbindungen, wie z. B. die Amide der aliphatischen α -Oxy-säuren, welche bei identischer relativer Konfiguration identisches Drehungsvorzeichen besitzen. Diese Stoffklassen sind dadurch ausgezeichnet, daß sie einen Substituenten enthalten, der einen besonders starken Drehungsbeitrag im Sichtbaren liefert, einen so großen Drehungsbeitrag, daß die Beiträge aller übrigen Substituenten dagegen

⁹⁾ Ausführliches hierüber vergl. W. Kuhn u. K. Freudenberg, Handb. chem. Physik Bd. 8, III, S. 109 und den Abschnitt des Verfassers in Freudenbergs „Stereochemie“, S. 402.

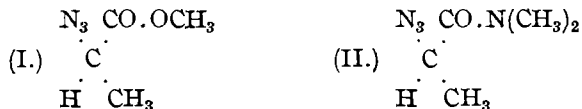
verschwinden. Im Drehungs-Vorzeichen der Verbindung kommt es also nur auf das Drehungs-Vorzeichen dieses Substituenten an. Dieser Substituent ist, wie aus Absorptionsdaten zu entnehmen ist, im Falle der Amide der α -Oxy-säuren die CO.NH_2 -Gruppe. Die (Hudsonsche) Vorzeichen-Regel bei diesen Verbindungen erklärt sich in der Weise: Wenn eine kleine chemische Änderung vorgenommen wird, welche die CO.NH_2 -Gruppe unverändert läßt, so bleibt das Vorzeichen dieser Gruppe unverändert, und da diese Gruppe das Vorzeichen der ganzen Verbindung bestimmt, bleibt damit auch das Vorzeichen der Verbindung unverändert.

2. Ein zweites Beispiel führt zu einem Verschiebungssatz, welcher schon vor Aufstellung der Vicinalregel von K. Freudenberg für Konfigurations-Vergleiche verwendet worden ist. Es handelt sich um den Fall, daß unmittelbar am asymmetrischen Kohlenstoffatom zwei Substituenten gebunden sind, welche Drehungsbeiträge von gleicher Größenordnung liefern, während die Drehungsbeiträge der übrigen Substituenten sehr klein sind. Es werde dann an einem dieser Substituenten eine kleine chemische Änderung vorgenommen (b übergeführt in b'). Zunächst ist auf Grund der obigen Voraussetzungen das Drehungsvermögen der Verbindung I praktisch genommen etwa gleich $[a_1] + [b]$ (Summe der Drehungsbeiträge der Substituenten a_1 und b). Wird b in b' übergeführt, so wird das Drehungsvermögen = $[a_1] + [b']$, wobei nun $[b']$ von $[b]$ sehr verschieden ist, weil der chemische Eingriff am Chromophor b vorgenommen wurde, wo aber $[a_1]$ ungefähr unverändert geblieben ist. Der Unterschied der Drehungen I—II ist also etwa



gleich $[b] - [b']$. Bei einer analog gebauten Verbindung III ist die ganz gleiche Betrachtung anzustellen, so daß wenn a_1 von a_2 chemisch nicht allzu stark verschieden ist, die Drehungsdifferenz III—IV wieder etwa gleich $[b] - [b']$ wird; d. h.: Bei analog gebauten Verbindungen gleicher Konfiguration hat derselbe chemische Eingriff je eine Drehungs-Verschiebung von gleicher Richtung und ungefähr gleicher Größe zur Folge.

Wie die Vicinalregel, welche hier zur Verwendung gekommen ist, etwa stimmt, sieht man an den folgenden Beispiel des α -Azido-propionsäureesters (I) und des α -Azido-propionsäure-dimethylamids (II). In



Figur 12 sind einerseits die Beiträge der Azidogruppen dargestellt, andererseits die Beiträge der Carboxylgruppen.

Nach dem eben Gesagten müßten $[N_3]_I$ und $[N_3]_{II}$ wenig, $[\text{CO.OCH}_3]$ und $[\text{CO.N(CH}_3)_2]$ stark verschieden sein, weil der chemische Eingriff an der Carbonylgruppe erfolgt ist. Man sieht (Fig. 12a), daß tatsächlich die beiden Azido-Beiträge von gleichem Vorzeichen und ähnlicher Größe sind, während

der Drehungsbeitrag der Carbonylgruppe durch den chemischen Eingriff von Grund auf umgewälzt wird (Fig. 12b).

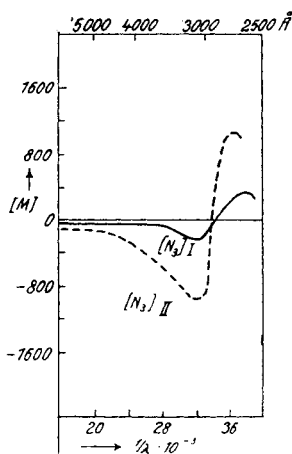


Fig. 12 a.

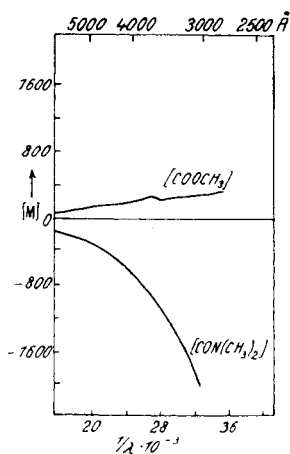


Fig. 12 b.

$[N_3]_{\text{I}}$ = Drehungsbeitrag der N_3 -Gruppe im α -Azido-propionsäure-ester.

$[N_3]_{\text{II}}$ = Drehungsbeitrag der N_3 -Gruppe im α -Azido-propionsäure-dimethylamid.

$[CO.OCH_3]$ = Drehungsbeitrag der $CO.OCH_3$ -Gruppe im α -Azido-propionsäure-ester.

$[CO.N(CH_3)_2]$ = Drehungsbeitrag der $CO.N(CH_3)_2$ -Gruppe im α -Azido-propionsäure-dimethylamid.

Über die Ermittlung der mitgeteilten Drehungsbeiträge der einzelnen Gruppen aus der gemessenen Gesamtdrehung vergl. Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 281 [1930].

Ein wichtiges Gebiet, das hier nicht behandelt wurde, ist das der optischen Superposition. Es mag summarisch erwähnt werden, daß sich von demselben Gesichtspunkt auch dort eine Übersicht über die Verhältnisse gewinnen läßt¹⁰⁾.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß das Problem der optischen Drehung auf die Frage nach dem Verhalten der einzelnen Absorptionsbanden zurückgeführt werden kann, indem die Gesamtdrehung stets die Summe der Beiträge einzelner Banden ist. Die einzelne Bande wird aktiv durch Übergreifen des optischen Schwingungs-Vorganges von der betreffenden chromophoren Gruppe auf die Nachbarschaft im Molekül, und diese Auffassung erweist sich als experimentell begründet und als geeignet bei der Aufsuchung von Zusammenhängen auf dem Gebiete der absoluten, wie der relativen Konfiguration chemischer Verbindungen.

¹⁰⁾ K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. 64, 703 [1931].