

**207. Fritz Eisenlohr und Edgar Wöhlisch:
Molekularer Brechungskoeffizient, sein additives Verhalten
und seine Verwendbarkeit zur Konstitutionsbestimmung (I).**

(Eingegangen am 31. Juli 1920.)

Vor einer Reihe von Jahren wurde gezeigt, daß für eine flüssige organische Verbindung das Produkt aus Brechungsexponent und Molekulargewicht innerhalb bestimmter Grenzen einen zahlenmäßigen Ausdruck ergibt, der ähnlich wie die Ausdrücke der Molekular-Refraktion und -Dispersion einen in Zahlenwerten wiedergegebenen Zusammenhang zwischen Molekül und Atomen bzw. Bindungsart darstellt¹⁾. Dabei muß selbstverständlich der Brechungsexponent auf einen bestimmten Lichtstrahl und eine Vergleichstemperatur bezogen werden (n_D^{20}).

Es wurde damals die Erwartung ausgesprochen, daß die Methode des »molekularen Brechungskoeffizienten«, wie das Produkt $M \times n_D^{20}$ bezeichnet wurde, infolge stärkerer Betonung konstitutiver Einflüsse sich voraussichtlich zu einer wertvollen Ergänzung der Molekular-Refraktion und -Dispersion ausgestalten ließe. Dabei sei daran erinnert, daß bei dieser älteren Methode angesichts des Ausgleichs des Brechungsexponenten und des spezifischen Gewichtes im Ausdruck $\left(\frac{n}{d} \cdot M\right)^2$ sich nur verhältnismäßig wenige konstitutive Einflüsse äußern, und damit im weitesten Umfang eine durch einige wenige Konstanten zu deckende Additivität des Ausdrucks gewahrt bleibt.

Die vorliegende Veröffentlichung kann nur in gedrängter Form einen Überblick über die bisher vorliegenden Ergebnisse der neuen Methode bieten, welche die ausgesprochene Erwartung in vollem Maße bestätigen. Auch wird sich dieser erste Teil auf die Wiedergabe einiger begrenzten Bereiche beschränken, wogegen die Veröffentlichung des gesamten Ableitungs-Materials, wenn dies unter den heutigen Verhältnissen möglich ist, an anderer Stelle erfolgen soll. So bleibt beispielsweise die Frage nach der optischen Äußerung konjugierter Systeme im Ausdruck $M \times n_D^{20}$ außerhalb des Rahmens dieser ersten Bearbeitung. Aufgabe dieser ausführlicheren Wiedergabe wird es auch sein, die gesamten Literaturbelege wiederzugeben, während hier nur auf einzelne Arbeiten verwiesen werden wird. Ein sehr beträchtlicher Anteil der benutzten Bestimmungen findet sich bei:

¹⁾ Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen 1912, S. 12.

²⁾ In (Funktion von n) gesetzt, statt $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$.

Eisenlohr, Ph. Ch. **75**, 585 [1910]; Holleman, Recherches réfractométriques de J. F. Eykman, Naturkundige Verhandelingen von de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem [3] **8** [1919]; v. Auwers, A. **410**, 287 [1915], **419**, 92 [1919] und **420**, 84 [1919].

Die Frage nach der Brauchbarkeit einer neuen Methode zur Konstitutionsbestimmung gabelt sich in die Unterfragen:

1. Besteht der additive Zusammenhang zwischen Molekül einerseits, Teilstücken und Bindungsweise andererseits in so weitgehendem Maße, daß ein solcher Zusammenhang sich nicht etwa nur auf chemisch nahverwandte Körperklassen erstreckt? Im bejahenden Fall, kann die Methode unter Umständen zur Prüfung der Körper auf Reinheit verwendet werden?

2. Welche konstitutiven Einflüsse äußern sich deutlich, und lassen sich solche Äußerungen gesetzmäßig in Zahlenwerten zur Geltung bringen?

3. Treten solche konstitutiven Einflüsse in derartigen Zahlenwerten gegenüber der Molekular-Refraktion und -Dispersion deutlicher oder in neuartiger Form hervor? Nur in diesem Falle versprach der Ausbau einer neuen Hilfsmethode Aussicht auf Erfolg.

Vielleicht läßt sich auch hoffen, mit Hilfe des »molekularen Brechungskoeffizienten« dem noch ganz dunkeln Zusammenhang zwischen Molekular-Refraktion und Absorption einer Verbindung näherzutreten.

An einem Material von etwa 400 der Literatur entnommenen Verbindungen, die sorgfältig auf Reinheit gesichtet wurden, haben sich die obigen drei Fragen bejahen lassen. Wo die Angabe der Brechungsexponenten für eine andere Temperatur als 20° vorlag, wurde die Umrechnung in der üblichen Weise vorgenommen¹⁾. Unberücksichtigt blieben einstweilen Untersuchungen, für welche eine Angabe des Brechungsexponenten für Natrium- oder gelbes Heliumlicht²⁾ nicht vorlag. Eine ergänzende Arbeit soll die im Folgenden aufgeführten Äquivalente auch auf die Strahlen C, F und G' des Wasserstoffs ausdehnen, um gleichzeitig auf das Produkt $M(n_{\gamma}^{20} - n_{\alpha}^{20})$ bzw. $M(n_{\beta}^{20} - n_{\alpha}^{20})$ einzugehen. Mit den erweiterten Konstanten wird neues Material verwertbar werden.

¹⁾ Vergl. Roth-Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, S. 76, ferner Landolt-Börnstein, IV, S. 1025.

²⁾ Eine Verwendung der gelben Heliumlinie (587.6 $\mu\mu$) statt der gelben Natriumlinie (Mittel 589.3 $\mu\mu$) ist ohne erkennbaren Fehler statthaft.

1) Atom-Äquivalente und Bindungseinflüsse.

Die Ableitung des wichtigen Grundwertes für die Gruppe CH_2 in den homologen Reihen, den Ausgangswert für die einzelnen Atomäquivalente, geschah in enger Anlehnung an die Brühlsche Methode¹⁾, welche dieser Forscher seinerzeit bei der Aufstellung seiner Refraktionsäquivalente ausgearbeitet hatte, und von der man auch bei neueren derartigen Arbeiten nicht abgegangen ist²⁾. Bei der vorliegenden Arbeit durften jedoch auch nur entsprechende Verzweigungsisomere untereinander kombiniert werden (S. 1750, 1755). Der Sicherheit halber wurden zur Festlegung des maßgebenden Grundwertes CH_2 nur normale Reihen herangezogen. Bedingt doch der Eintritt einer Seitenkette im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten einen deutlichen, aber, wie zu zeigen, gesetzmäßigen Einfluß, während bei der Methode der Molekular-Refraktion und -Dispersion derlei Einflüsse gegenüber dem weit stärker betonten additiven Zusammenhang zwischen Molekül und Teilstück verschwinden. Jedenfalls gilt dies mit Ausnahme der Systeme mit konjugierten Doppelbindungen. Ebenso scheiden bei dieser Ableitung der Äquivalente Reihen aus, welche infolge spezieller Einflüsse nicht genügend konstante Werte liefern, beispielsweise die Reihe der normalen sek. Alkohole.

Die herangezogenen normalen Reihen der Paraffine (15 Bestimmungen), prim. Alkohole (15), Aldehyde (7), Ketone (12), Säuren (9) und Ester (27) ergaben in bester Übereinstimmung die jeweiligen Grundwerte der Reihen für die Gruppe CH_2 ³⁾:

20.54; 20.57; 20.55; 20.52; 20.57 und 20.59,

welche Einzelwerte im richtigen Verhältnis eingesetzt, zum Ausgangswert für alle weiteren Äquivalente, dem mittleren Grundwerte für die Methylengruppe

$$\underline{\text{CH}_2 = 20.56}$$

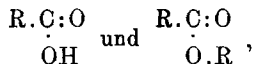
führen.

Der weitere Ableitungsgang der Einzeläquivalente mußte gegenüber dem früher eingeschlagenen Wege eine Änderung erfahren. Betrachtungen auf dem Gebiete der Molekular-Refraktion hatten gezeigt, daß eine Gruppierung, wie sie in der Carboxyl- und Carboxalkylgruppe vorliegt,

¹⁾ Brühl, Ph. Ch. 7, 140 [1891].

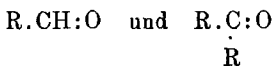
²⁾ Eisenlohr, Ph. Ch. 75, 585 [1910].

³⁾ Über die Einzelheiten der Ableitung vergl. Eisenlohr, Ph. Ch. 75, 585 [1910].



in irgend welcher Art eine optische Anomalie bedingt¹⁾ (S. 1762). Die ersten Berechnungsversuche für die Einzeläquivalente des molekularen Brechungskoeffizienten hatten bei der Verwendung der Säuren im Gange der Ableitung nach Brühl diese Beobachtung bestätigt. Derartige optisch nicht normale Systeme waren bei der Ableitung der Äquivalente auszuschließen, und dies geschah in folgender, von der Art der älteren Methode z. T. abweichender Arbeitsweise:

Die *n*-Paraffine, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ liefern unter Benutzung des Grundwertes für CH_2 das Äquivalent für H_2 und damit dasselbe für einfach gebundenen Kohlenstoff. Alkohole, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ und Äther, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ lassen die betreffenden Größen für Alkohol- bzw. Äthersauerstoff errechnen. Die Reihen der Aldehyde und Ketone führen zum Wert für das Carbonyl-Sauerstoffatom²⁾ (O''), und zwar wurde ein besonderer derartiger Wert für die Aldehyde wie die Ketone festgelegt, welche beiden Zahlengrößen entsprechend der in den Ketonen gegenüber den Aldehyden auftretenden Verzweigung



eine geringfügige, aber deutliche Differenz aufweisen müssen (vergl. hierzu S. 1753). Unter Heranziehung eines Materials von möglichst einfach gebauten und vom Gesichtspunkt der Reinheit möglichst zuverlässigen, ungesättigten Verbindungen wurde durch Subtraktion der betreffenden Atomkonstanten der Wert für den Einfluß der Äthylen-Bindung erhalten. Entsprechend der Vergrößerung des Molekühlvolums bei der ungesättigten Verbindung gegenüber der gesättigten muß sich dieser Einfluß als negativer Zahlenwert (Dekrement) äußern, ebenso wie der des Wasserstoffs, der gegenüber der Luft einen geringeren Brechungsexponenten aufweist. Dementsprechend kommt dem Sauerstoff in seiner gesättigsten Bindungsweise, dem Hydroxyl-Sauerstoff, der höchste Wert zu, dem doppelt gebundenen Carbonyl-Sauerstoff der niedrigste, während der Äther-Sauerstoff entsprechend seinem Sättigungsgrad eine mittlere Konstante verlangt. Es sei daran erinnert, daß umgekehrt bei der Molekular-Refraktion und -Dispersion das Sauerstoff-Äquivalent vom

¹⁾ Vergl. hierzu Spektrochemie organischer Verbindungen, S. 157 ff.

²⁾ Die Carbonyl-Doppelbindung in den Wert für das Sauerstoffatom eingerechnet, so wie dies auch bei der Molekularrefraktion und -dispersion üblich ist.

Hydroxyl-Sauerstoff über den Wert im Äther (Ester) zu seinem Wert in der Carbonylgruppe ansteigt, und dementsprechend Wasserstoff wie Äthylen-Bindung Konstanten mit positivem Vorzeichen verlangen.

Die wichtigen Äquivalente des Stickstoffs in seiner verschiedenen Bindungsweise, ebenso die des Chlors und Broms, ferner der Wert für die Acetylen-Bindung wurden in diese erste Bearbeitung des Gebiets nicht einbezogen.

Die ermittelten Äquivalente für den Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten zeigt folgende Zusammenstellung:

	CH ₂	C	H ₂	O	O'	O'' in Aldehyden	O'' in Ketonen	—
Konstante	20.56	25.55	— 4.99	26.54	22.97	17.40	16.98	— 6.17
Wahrscheinlicher Fehler	± 0.010	± 0.033	± 0.033	± 0.032	± 0.043	± 0.058	± 0.058	± 0.063

Mit Hilfe dieser Konstanten erhält man z. B. für das Methyl-nonyl-keton, C₁₁H₂₂O, den Wert 243.14, während der Brechungsexponent ($n_D^{17.3} = 1.43002$, umgerechnet $n_D^{20} = 1.4288$ ¹⁾) zum Produkt $M \times n_D^{20} = 243.22$ führt.

Als Fehlergrenze für den Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten können 0.2 Einheiten angesprochen werden. Darüber hinausgehende Abweichungen sind — reines Material vorausgesetzt — als konstitutive Äußerungen des Ausdruckes anzusehen.

Zur Nachprüfung der Reinheit einer flüssigen Verbindung bietet der Ausdruck der molekularen Brechungskoeffizienten ein ebenso einfaches wie zuverlässiges Mittel. Infolge des bereits betonten ausgleichenden Einflusses einerseits der Funktion des Brechungsexponenten, andererseits des spezifischen Gewichtes tritt hier der Ausdruck der Molekular-Refraktion weit an Zuverlässigkeit zurück²⁾.

II. Im Ausdruck $M \times n_D^{20}$ zahlenmäßig wiedergespiegelte konstitutive Einflüsse.

A. Acyclische Verbindungen. Einfluß der Seitenketten.

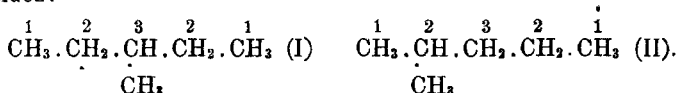
In der Höhe des Brechungsexponenten äußert sich die Verzweigung der Kette. Wie v. Auwers³⁾ mehrfach betonte, nimmt eine

¹⁾ Ph. Ch. 75, 585 [1910].

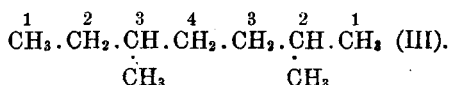
²⁾ Wiederholt wurde z. B. beobachtet, daß ein nach der Wurtzchen Synthese dargestellter Kohlenwasserstoff noch jodidhaltig war und damit einen bedeutend zu hohen Brechungsexponenten wie ebensolches spezifisches Gewicht aufwies. Nichtsdestoweniger zeigt die Molekular-Refraktion der Verbindung den durchaus normalen Wert des reinen Kohlenwasserstoffes.

³⁾ A. 409, 149 [1915].

cyclische Verbindung mit einer *gem.*-Dimethylgruppe eine Sonderstellung für diese Größe, wie auch im Ausdruck der Molekular-Refraktion ein. Daß sich ein solcher Fall in der Formulierung des molekularen Brechungskoeffizienten hiernach besonders deutlich zur Geltung bringen würde, war vorauszusehen. Ganz allgemein verhalten sich aber auch Verbindungen mit einer endständigen Isopropylgruppe, also Körper mit der Seitengruppe am C_2 -Atom prinzipiell verschieden gegenüber solchen mit substituiertem C_3 -, C_4 - usf. Atom. Bei dieser Betrachtungsweise wird stets der kürzeste Kohlenwasserstoffrest, also hier die Methylgruppe als Seitenkette angesehen, und es ist demnach zwischen Verbindungen vom Typ I und II zu unterscheiden:



Eine Kombination beider Arten von Substituierung, z. B. in der Verbindung



läßt einen kompensierenden Einfluß erwarten, während im übrigen die doppelt, dreifach usf. auftretende Seitenkette den betreffenden Einfluß doppelt, dreifach usf. äußern wird. Die Art des Substituenten, ob Methyl, Äthyl, Propyl usf. ist bei dieser Art der Betrachtung im großen und ganzen belanglos.

Die Zusammenstellung entsprechender Verbindungen zeigt, daß der Eintritt der Seitenkette an ein C_3 , C_4 - usf. Atom erhöhend, der an das C_2 -Atom erniedrigend auf den Wert $M \times n_D^{20}$ wirkt. (s. Zusammenstellung auf S. 1752.)

Literatur: 1. Eykman, Naturkundige Verhandelingen Haarlemer Wiss. Ges. [3] 8, 442 [1919]. 2. Zelinsky u. Zelikow, B. 34, 2864 [1901]. 3. Eykman, l. c. 587. 4. Eykman, l. c. 443. 5) Clarke, B. 40, 354 [1907]. 6. Wendell, Am. Soc. 28, 318 [1901]. 7. Eykman, l. c. 8. u. 9. ders. l. c. 444. 10. ders. l. c. 441. 11. Chonin, C. 1909, II 587. 12. Konowalow, C. 1906, I 330. 13. Clarke, Am. Soc. 31, 113, 115 [1904]. 14. ders. l. c. 589. 15. u. 16. Auwers u. Eisenlohr, Ph. Ch. 83, 430 [1913]. 17. Mabery u. Hudson, Am. 19, 482. 18. Falk, Am. 31, 89 [1904]. 19. Enklaar, R. 27, 412 [1908].

Die umstehende Zusammenstellung ergibt demnach als optischen Einfluß für eintretende Seitenketten bei acyclischen Verbindungen:

Der Eintritt einer Seitenkette an der dem endständigen C-Atom benachbarten Stelle erniedrigt den Betrag des molekularen Brechungskoeffi-

Substituent in C₃-, C₄- usf. Stellung.

Nr.	Bruttoformel	Differenz gef. und ber. Werte für $M \times n_{10}^{20}$
1	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₆ H ₁₄ + 0.24
2	desgl.	C ₆ H ₁₄ + 0.54
3	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₇ H ₁₆ + 0.58
4	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₈ H ₁₈ + 0.48
5	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₈ H ₁₈ + 0.25
6	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₈ H ₁₈ + 0.95 - 2 × 0.48
7	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₉ H ₂₀ + 0.46
8	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₁₀ H ₂₂ + 0.47
9	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₁₃ H ₂₈ + 0.49
im Mittel		+ 0.44
		abgerundet + 0.45

Substituent in C₂-Stellung.

10	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₅ H ₁₂ - 0.12
11	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	C ₇ H ₁₆ - 0.54 = 2 × - 0.27
12	desgl.	C ₇ H ₁₆ - 0.22 = 2 × - 0.11
13	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₈ H ₁₈ - 0.13
14	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	C ₈ H ₁₈ - 0.24 = 2 × - 0.12
15	desgl.	C ₈ H ₁₈ - 0.57 = 2 × - 0.28
16	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	C ₁₀ H ₂₂ - 0.35 = 2 × - 0.18
17	desgl.	C ₁₀ H ₂₂ - 0.35 = 2 × - 0.18
18	desgl.	C ₁₀ H ₂₂ - 0.45 = 2 × - 0.23
im Mittel		- 0.19
		abgerundet - 0.20

Substituent in C₂- und C₃-Stellung.

20	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	C ₁₀ H ₂₂ + 0.08
----	---	--

zienten um 0.2 Einheiten gegenüber dem aus den Äquivalenten errechneten Wert, dagegen erhöht der Eintritt einer Seitenkette an einer dem endständigen C-Atom entfernteren Stelle diesen Betrag um 0.45 Einheiten. Eine Kombination beider Erscheinungen läßt einen Mittelwert erwarten, der vom Zahlenwert der normalen Kette nur unwesentlich abweicht.

Mit der Erscheinung, daß Substitution am C₂-Atom der Kohlenwasserstoffe den Betrag für den Ausdruck $M \times n_D^{20}$ herabmindert, steht in Parallele, daß die Ketone gegenüber den Aldehyden



einen ähnlichen Minderertrag errechnen lassen. Dies findet in dem Sonderwert für den Carbonyl-Sauerstoff in den Ketonen gegenüber dem in Aldehyden (16.98 gegenüber 17.40) seine Berücksichtigung (S. 1750).

Wie die gegenseitige Lage von Seitenkette und Hydroxyl sich äußert, wie die von Äthylen-Bindung und Seitenkette und ähnliche Fragen müssen später erörtert werden, zumal hierfür neues Untersuchungsmaterial beizubringen sein wird. Die optische Sonderstellung der acyclischen Säuren und Ester nimmt die vorliegende Arbeit im Anschluß an die Erörterung der ringförmigen Verbindungen wieder auf (S. 1762).

B. Cyclische Verbindungen.

1. Ringförmige, nicht aromatische Körper.

Ringbindung.

Den Einfluß der ringförmigen Bindung äußert die Molekular-Refraktion nur im Falle des Drei- und Vierrings, die Molekular-Dispersion auch nicht in diesen Fällen. Von der ersten schwächeren optischen Äußerung des Vierrings, für den die Molekular-Refraktion ein Inkrement von etwa 0.5 Einheiten einzusetzen verlangt, findet für den Dreiring ein Ansteigen dieses Ringeinflusses zum Wert von ca. 0.7 Einheiten statt, also eine langsame Annäherung zum Einfluß der Äthylen-Bindung ($f^- = +1.7$ Einheiten). Offenbar sind es die starken Spannungseinflüsse des Moleküls, die einen geringeren Sättigungsgrad bedingen, und die sich in diesen Inkrementen optisch äußern, wogegen die Spannungen in den höheren Ringen (Fünf- bis Achtring) zu einer solchen Äußerung nicht hinreichend sind. Auch hier wird, wie so oft, dieser auf den Brechungsexponenten ausgeübte Einfluß durch einen proportionalen auf das spezi-

fische Gewicht im Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{d} \cdot M$ verdeckt. Daß dem so ist,

zeigt der Vergleich des Wertes für $M \times n_D^{20}$ gegenüber dem aus den Einzelwerten summierten sogenannten »theoretischen Wert«. Im Falle des Achtrings läßt der Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten ein negatives Inkrement (Dekrement) von etwa einer Einheit errechnen, welcher Wert bis zum Dreiring stetig anwächst bis zu einer Höhe, welche wieder etwa dem Einfluß der Äthylenbindung (— 6.17 Einheiten) nabekommt.

Derartige Dekremente für die verschiedenen Ringe aufzustellen ist deshalb nicht ganz einfach, weil die wenig zahlreichen Beobachtungen an den Stammkörpern der Kohlenwasserstoffe, Alkoholen und Ketonen zum Teil auseinandergehen, andererseits in den homologen Verbindungen bereits Ringbindung wie Substitutionseinfluß sich nebeneinander zum Ausdruck bringen. Das zur Verfügung stehende Material führt zu folgender Übersicht:

Einfluß des ¹⁾	gesättigter Kohlenwasserstoff	ungesättigter Kohlenwasserstoff	Keton	Alkohol
Dreiring . . .	—	—	—	— 5.80 ²⁾
Vierring . . .	—	—	— 4.88 ³⁾	(— 5.51 ⁴⁾)
Fünfring . . .	— 4.29 ⁵⁾	—	— 4.17 ⁶⁾	—
Sechsring . . .	— 3.40 ⁷⁾	— 3.45 ⁸⁾	— 3.09 ⁹⁾	— 3.08 ¹⁰⁾
Siebenring . . .	— 2.14 ¹¹⁾	—	— 2.27 ¹²⁾	—
Achtring ²⁾ . . .	— 1.02 ¹³⁾	— 0.99 ¹⁴⁾	— 1.31 ¹⁵⁾	—

Die Abweichung zwischen den Ringdekrementen einerseits der Kohlenwasserstoffe, andererseits der Ketone und Alkohole in der bestuntersuchten Klasse der Sechsringe ist vor der Hand noch nicht zu erklären, da sich sowohl bei dem Fünf- wie Siebenring der Einfluß der Ringbindung im Kohlenwasserstoff und Keton

¹⁾ Die Angaben über das optische Verhalten des Neunringes sind ganz unzuverlässig und deshalb unberücksichtigt geblieben.

²⁾ B. 40, 4397 [1907]. Dieser am Cyclopropylalkohol abgeleitete Wert ist deshalb zu hoch, weil in ihm neben dem Einfluß der Ringbildung auch der einer Seitenkette zum Ausdruck gelangt (S. 1755).

³⁾ Ch. Z. 1908, I 123.

⁴⁾ B. 40, 2594, 4746 [1907]. Wert sicher zu hoch, da sich beim Cyclobutyl-carbinol (C. 1910, II 1749) für Ring- und Seitenkette der Einfluß zu — 4.96 Einheiten berechnet.

⁵⁾ B. 40, 3982 [1907]; Verhandelingen Haarlem [3] 8, 505.

⁶⁾ A. 410, 281 [1915]. ⁷⁾ l. c. 294, 296. ⁸⁾ l. c. 299, 304.

⁹⁾ l. c. 319, 323. ¹⁰⁾ l. c. 308, 315. ¹¹⁾ B. 41, 1483 [1908].

¹²⁾ A. 410, 283 [1915].

¹³⁾ B. 40, 3982 [1907]; 43, 1176 [1910]. ¹⁴⁾ B. 46, 521 [1913].

¹⁵⁾ A. 353, 327 [1907].

mit gleichem Wert zum Ausdruck bringt¹⁾. Auf alle Fälle handelt es sich um zahlenmäßig sehr deutliche Einflüsse der verschiedenen Ringbindungen, und in jedem Fall ist ihnen ein Effekt mit negativen Vorzeichen zuzuschreiben. Als Mittelwerte für diesen Einfluß der verschiedenen Ringbildungen seien bis Vorlage weiteren Materials die folgenden Zahlen genannt:

	Dreiring	Vierring	Fünfring	Sechsring	Siebenring	Achtring
Ringdekrement	- 5.5	- 4.9	- 4.2	- 3.4	- 2.2	- 1.1
Diff.	- 0.6	- 0.7	- 0.8	- 1.2	- 1.1	

Dabei sei die für manche Terpene wichtige Frage, wie sich kondensierte Ringsysteme im »molekularen Brechungskoeffizienten« äußern, für später zurückgestellt.

Einfluß von Seitenketten.

Zur Ableitung der für die verschiedenen Ringsysteme geltenden Dekremente waren nur die Stammkörper herangezogen worden. Für deren Homologen war nun die Frage zu prüfen, ob sich der Eintritt von Seitenketten in ähnlicher Weise wie bei den acyclischen Verbindungen äußert. Es ist dies nicht der Fall, vielmehr bewirkt Substitution durchweg ein weiteres Herabsinken des Wertes $M \times n_D^{20}$ (Vergrößerung der Depression), wobei sich für eine Mehrzahl von Seitenketten deren gegenseitige Stellung in übersichtlicher Weise zum Ausdruck bringt. Für den ursprünglichen Brechungsexponenten hat v. Auwers²⁾ bereits auf diese Erscheinung an der Hand eines gesichteten Materials aufmerksam gemacht, wenn ihm auch für solche Vergleiche der zahlenmäßige Ausdruck fehlte, wie er nunmehr im molekularen Brechungskoeffizienten vorliegt.

Aus der Verwertung des von uns gesichteten Materials³⁾ ergeben sich folgende Sätze⁴⁾:







1. Die erste in den Kern eintretende Seitenkette bewirkt zu der Ringdepression eine erneute Depression um etwa 0.75 Einheiten:

¹⁾ Während bei den Sechsringen die unterschiedliche Höhe der Ringdekremente für den gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoff einerseits, andererseits für Keton und Alkohol dafür sprechen, bereits bei letzteren Gruppen einen Substitutionseinfluß des Stammkörpers durch die Carbonyl- bzw. Hydroxylgruppe in Betracht zu ziehen, lehnen die identischen Werte bei dem Fünf- und Siebenring eine solche Betrachtungsweise ab.

²⁾ v. Auwers, A. 410, 287 [1915].















³⁾ Vergleiche die genannte Zusammenstellung.

⁴⁾ Zu dieser Ableitung wurden nur Verbindungen der Sechsring-Reihe herangezogen, deren Daten zahlreich zur Verfügung stehen.

		¹⁾ 				
Differenz gef. u. ber. Atomwerte . . .	- 3.40	- 4.29	- 3.06	- 3.77	- 3.09	- 3.78
Einfluß der Seitenkette		- 0.89		- 0.69		- 0.69

2) Bei mehrfach substituierten Verbindungen zeigt das *ortho*-Derivat gegenüber dem monosubstituierten Körper in der Regel eine Vergrößerung der Differenz, die über das *meta*-Derivat zur *para*-Verbindung ansteigt. Stets läßt der Körper mit dem symmetrischsten Bau des Moleküls den niedrigsten Zahlenwert für den Ausdruck $M \times n_D^{20}$ erwarten.

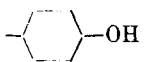
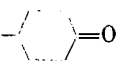
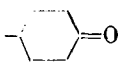
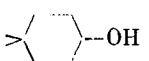
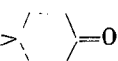
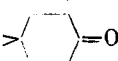
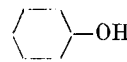
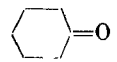
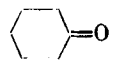
In den folgenden Zusammenstellungen geben die Zahlenwerte den gemeinsamen Einfluß für Ringdekrement und Substitution wieder.

	- 4.30		- 3.08		- 3.18	-	-
	- 4.14		- 3.54		- 3.85	-	-
	- 4.69		- 4.10		- 3.93		- 4.63
	- 5.01		- 4.18		- 4.22		- 4.97

3) Treten zwei Seitenketten an einem Kohlenstoffatom des Ringes ein (Fall der *gem.*-Dimethylgruppe), welcher Fall der eine Sonderstellung einnehmenden endständigen Isopropylgruppe der aliphatischen Reihe vergleichbar ist, so erfolgt eine nur unwesentliche Änderung hinsichtlich des Dekrements im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten (s. Zusammenstellung 1 auf S. 1758).

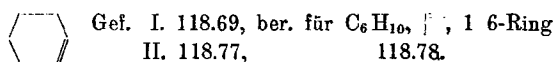
Nur für den Fall, das die *gem.*-Dimethylgruppe in *para*-Stellung zur bereits vorhandenen Gruppe tritt, ist eine wesentliche Änderung in dem Sinne zu verzeichnen, daß sich die gefundene Zahl dem für den Stammkörper berechneten Wert nähert:

¹⁾ Der Strich bedeutet jeweils die Methylgruppe.






	- 4.18		- 4.22		- 4.14
	- 3.56		- 3.20		- 3.46
	- 3.08		- 3.09		- 3.09

Über das Verhältnis der Dekrementwerte entsprechender *ortho*-, *meta*- und *para*-Verbindungen im Ausdruck $M \times n_D^{20}$ wird im Anschluß an das optische Verhalten der aromatischen Stellungsisomeren die Rede sein (S. 1761).

Die Äthylen-Bindung in den Polymethylenen: Die Frage, ob die Äthylenbindung einen Sondereinfluß auf das Ringdekrement ausübt, ist für den Stammkörper zu verneinen; es tritt einfach der summierte Wert beider Konstanten in Kraft:



Dagegen unterscheiden sich wieder die homologen Verbindungen je nach gegenseitiger Lage von Seitenkette und Doppelbindung, was für Konstitutionsbestimmungen von besonderer Wichtigkeit ist (s. Zusammenstellung 2 auf S. 1758).

					
gefunden	160.65	159.33	158.92	159.13	158.93
berechnet	159.90	159.90	159.90	159.90	159.90
Diff.	+ 0.75	- 0.57	- 0.98	- 0.77	- 0.97

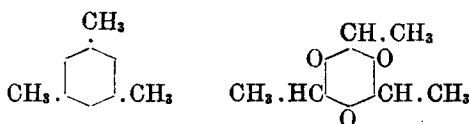
Offenbar unterscheiden sich prinzipiell Verbindungen mit Seitenketten an einem doppelt gebundenen C-Atom von solchen, bei welchen die Seitenkette der Äthylenbindung fernerrückt. Im Falle der einfachen Substitution am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom bleibt der Normalwert bestehen, was auch für den Sonderfall der semi-cyclischen Doppelbindung gilt. Bei Entfernung von Seitenkette und Äthylenbindung tritt eine erneute Depression auf. Im Falle der Mehrzahl von Seitenketten tritt das gegensätzliche Verhalten der beiden Fälle noch stärker hervor, indem Substitution an beiden doppelt gebundenen C-Atomen einen erheblichen Plusbetrag ersehen läßt, wogegen entfernte Stellung von Äthylenbindung und einer bezw. beiden Seitenketten zu erhöhten Depressionen führen.

Besonders hervorzuheben ist, daß sich die semicyclischen Verbindungen hier ganz den endocyclischen — dies im Gegensatz zu den Beobachtungen der Molekular-Refraktion — anschließen, wclch letztere Methode, wie bereits erwähnt, ein Sonderinkrement von 0.5 Einheiten für die semicyclische Äthylenbindung verlangt.

Dieses Auseinandergehen der beiden Methoden in bestimmten Fällen läßt wiederum besonderen Nutzen für Zwecke der Konstitutionsbestimmung erwarten.

Heterocyclische Ringe.

Bisher war nur von homocyclischen Ringsystemen die Rede gewesen, und die verzeichneten Ringdepressionen waren nur auf Polymethylenverbindungen zu beziehen. Diese Ring-Konstanten sind nicht ohne weiteres auf heterocyclische Ringe zu übertragen, wie beispielsweise der Vergleich des molekularen Brechungskoeffizienten für Paraldehyd¹⁾ mit dem Ausdruck des ihm analog gebauten 1.3.5-Tri-methyl-cyclohexans zeigt:



Gef. für $M \times n_D^{20}$:	179.96	185.58
Ber. für: C_9H_{18}	185.04	$C_6H_{12}O_3$ 192.27
Einfluß für Ringbindung und Substitution	- 5.08	- 6.69

Der Einfluß der Ringbindung in solchen heterocyclischen Ringen ist noch des Näheren zu untersuchen, z. B. an der Gruppe der ringförmigen Mono- und Dioxyde.

2. Aromatische Verbindungen.

Die Molekular-Refraktion und -Dispersion des Benzols zeigt unter Zugrundelegen der Kekulé'schen Formel diesen Stammkörper als nahezu optisch normal, wobei also die drei untereinander konjugierten Äthylenbindungen keinerlei Konjugationswirkung ausüben:

	H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
gefunden (Brühl)	25.99	26.19	1.17
ber. für $C_6H_6/3$	26.09	26.30	1.11
Differenz	- 0.10	- 0.11	+ 0.06 + 5%

¹⁾ Brühl, A. 203, 27 [1880].

Den kleinen Minderertrag für die Molekular-Refraktion ebenso wie den kleinen Überschuß für die Molekular-Dispersion ist man versucht auf Rechnung von nicht genau zutreffenden Atomäquivalenten für Kohlenstoff und Wasserstoff zu setzen, zumal hier die Bruttoformel verhältnismäßig stark von der Zusammensetzung $(C_n H_{2n})_x$, dem Multiplum des genau ermittelten Grundwertes abweicht. Indessen bestätigte eine Neuberechnung der wichtigsten Atomkonstanten und des Inkrements für die Äthylenbindung (D-Linie) nach den S. 1749 entwickelten Gesichtspunkten innerhalb der nötigen Grenzen die gebräuchlichen Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff, Carbonyl Sauerstoff und die Äthylen-Bindung. Dabei ging man vom alten, sicher feststehenden Grundwert $CH_2 = 4.613$ (D-Linie) aus. Etwas größere, aber immerhin noch unwesentliche Unterschiede traten nur beim Alkohol- und Äther-Sauerstoff¹⁾ auf:

Atomäquivalent	Sauerstoff in	
	Alkoholen	Äthern
I nach Eisenlohr	1.525	1.643
II Neuberechnet	1.430	1.667
Differenz II gegen I	-0.095	+0.024

Die Abweichungen im Ausdruck der Molekular-Refraktion und -Dispersion beim Benzol — bei dessen Homologen steigen diese Überschüsse noch beträchtlich an²⁾ — liegen also in der Natur des Körpers begründet. So bot die Tatsache, daß sich das Benzol ebenso wie seine Derivate nicht hinsichtlich der Ringbindung den Polymethylenverbindungen im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten anschließt, keinerlei Überraschung:







	$M \times n_D^{20}$	ber. für C_6H_6 , $\overline{3}$, 6-Ring	Differenz
Benzol (Brühl)	117.15	116.42	+ 0.73

Die optische Wirkung der aromatischen Kernbindung ist also nicht einfach aus der für die Hexamethylene gültigen Ringbindung und dem Einfluß von drei Äthylenbindungen zu vereinigen. Hierdurch würde ein zu hohes Dekrement erhalten werden. Vielmehr wird der aromatischen Kernbindung durch Einsetzen eines Wertes — 21.20 Ein-







¹⁾ vgl. hierzu Karvonen, Annales Academiae Scientiarum fennicae Ser. A. [5] 6, 96. K. findet für die Äther $O^c = 1.728$ (D-Linie).

²⁾ vgl. Spektrochemie, S. 109.

heiten ¹⁾ Rechnung getragen, welcher auch in den folgenden Zusammenstellungen verwendet wird. Diese sollen die optische Wirkung des Eintritts von Seitenketten in den Benzolkern vor Augen führen:

	C ₆ H ₆ ²⁾	C ₆ H ₅ .CH ₃	C ₆ H ₅ .C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ .C ₃ H ₇ (η -)		
gef.	117.15	137.71	158.72	179.22		
ber.	117.13	137.69	158.25	178.81		
Δ	+ 0.02	+ 0.10 ³⁾	+ 0.47	+ 0.41		
						
gef.	159.74	158.91	158.74	181.70	180.73	180.11
ber.	158.25	158.25	158.25	178.81	178.81	178.81
Δ	+ 1.49	+ 0.66	+ 0.49	+ 2.89	+ 1.92	+ 1.30

Im Gegensatz zu den Polymethylenen wachsen mit steigender Anzahl von Seitenketten die positiven Überschüsse, welche am stärksten bei der unsymmetrisch gebauten Form auftreten. Zwischen den isomeren Verbindungen mit gleicher Zahl und Art der Substituenten lassen sich mit ziemlicher Annäherung zwei zahlenmäßige Zusammenhänge ablesen, welche auch — mit Umkehrung des Verhältnisses — für die Polymethylene gelten. Die Überschüsse (Mindererträge für Polymethylene) der unsymmetrischsten Form unterscheiden sich gegenüber der symmetrischen durch das Produkt 0.5-mal Zahl der Substituenten:









						
$\Delta M \times n_D^{20}$	+ 1.49	+ 0.49	+ 2.89	+ 1.30	- 1.68	- 0.61
Differenz	1.0 = 2 \times 0.5		1.59 = 3 \times 0.53		1.07 = 2 \times 0.53	

und der Überschuß (bezw. Minderertrag) für den Parakörper (bezw. symmetrische Form) gegenüber der Metaverbindung (bezw. asymmetrische Form) stets im Verhältnis 0.7 : 1:

¹⁾ $\eta = -18.51$ Einheiten, Sechsering für das Benzol = $-3.40 + 0.73$ Einheiten (vgl. oben), zusammen -21.18 , abgerundet -21.20 Einheiten.

²⁾ Über das Ableitungsmaterial vgl. v. Auwers, A. 419, 92 [1919].

³⁾ Der Wert für das Toluol fällt etwas aus der Reihe heraus. Es beruht dies darauf, daß das Methyl durchweg einen um einen bestimmten Betrag niedrigeren Einfluß als das Äthyl, Propyl usw. ausübt.

								
$\Delta M \times n_D^{20}$	+ 0.49	+ 0.66	+ 1.30	+ 1.92	- 1.29	- 1.68	- 1.10	- 1.61
Verhältnis	0.74:1		0.68:1		0.67:1		0.68:1	

In beiden Fällen gilt das Verhältnis für die Cyclohexane im umgekehrten Sinne entsprechend der Tatsache, daß bei dieser Körperklasse Substitution den Einfluß im entgegengesetzten Sinne wie bei den Benzolderivaten ausübt.

C. Sonderstellung der aliphatischen Säuren und Ester.

Für das Gebiet der Molekular-Refraktion und -Dispersion gilt das Atomäquivalent des Carbonyl-Sauerstoffs ($O^=$, auch $O^{=}$) in gleicher Weise für Aldehyde, Ketone, Säuren und Ester. In der Gruppe der Säuren zeigt sich bei Benutzung der üblichen Konstanten eine untergeordnete Sonderstellung dadurch an, daß — wie die folgende Zusammenstellung erweist — regelmäßig ein kleiner Überschuß auftritt; er bleibt innerhalb der Fehlergrenze und beträgt für die aufgeführten Säuren im Mittel + 0.12 Einheiten¹⁾. Bei Benutzung der korrigierten Werte (S. 1765) würde die immerhin untergeordnete Anomalität stärker hervortreten. Dagegen läßt die Molekular-Refraktion keinen regelmäßigen Hinweis auf ein optisch nicht normales Verhalten der Ester ersehen.

Was zunächst die Säuren betrifft, so läßt der Vergleich des gefundenen molekularen Brechungskoeffizienten mit den summierten Einzelwerten diese durch die Molekular-Refraktion nur ange deutete Anomalität stark hervortreten. Den berechneten Werten ist die Konstante für Keton-Sauerstoff zu Grunde gelegt, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß Säuren wie Ester eine dem Ketonbau ähnliche Verzweigung aufweisen:

	Essig- säure	Propion- säure	n-Butter- säure	n-Vale- rian- säure	Kapron- säure	n-Heptyl- säure	Ka- pryl- säure
$\Delta M \times n_D^{20}$	- 2.23	- 2.48, - 2.45	- 2.65, - 2.62	- 2.50	- 2.68	- 2.50, - 2.30	- 2.38
ΔMR_D	+ 0.17	+ 0.18, + 0.16	+ 0.04, + 0.07	+ 0.12	+ 0.16	± 0.00, + 0.09	+ 0.12

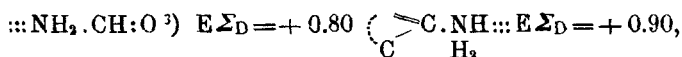
Es besteht also für den Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten ein Minderertrag der gefundenen Werte gegenüber den errechneten in Höhe von - 2.23 bis - 2.65, im Mittel - 2.48 Ein-

¹⁾ Mit Ausschluß der Ameisensäure.

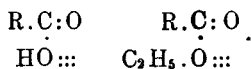
heiten. Dagegen wurde für die Ameisensäure¹⁾, deren Sonderstellung man gewöhnlich durch Folgerungen der starken Assoziation zu erklären versucht, dieser Minderertrag nur zu -0.97 Einheiten gefunden.

Man wäre demnach vielleicht versucht, eine besondere Konstante für den Carbonyl-Sauerstoff in den Säuren aufzustellen, die voraussichtlich auch für die Ester zu gelten hätte. Dem widersprechen jedoch die ganz und gar schwankenden Werte, welche der molekulare Brechungskoeffizient bei der Estergruppe gegenüber den berechneten Zahlen aufweist. Schwanken doch diese Differenzen zwischen -0.36 und -1.65 Einheiten. Vielmehr scheint die Betrachtung der Säuren und Ester nur von einem bestimmten Gesichtspunkt aus zum Ziele zu führen:

In Übereinstimmung mit früher entwickelten Ansichten²⁾, welche das optisch anomale Verhalten der Molekular-Refraktion bei Verbindungen wie Formamid, Anilin usw.,



durch die Konjugationswirkung von Doppelbindung und Nebenvalenzen nicht voll abgesättigter Atome (N, Cl, Br, O, S, P) zu erklären versuchen, liegt es nahe, Sondererscheinungen, wie sie für den molekularen Brechungskoeffizienten bei Säuren und Estern zum Ausdruck gelangen, in analoger Weise zu interpretieren:



Das Auftreten eines konjugierten Systemes von ungesättigten Bindungen äußert sich für den Ausdruck $M \times n_D^{20}$, wie hier nur kurz erwähnt werden soll, durch einen beträchtlichen Überschuß der gefundenen Größe gegenüber dem errechneten Wert, z. B.:

	$M \times n_D^{20}$ gef.	$M \times n_D^{20}$ ber.	Differenz
Hexadien-2.4 (Reif)	119.03	116.01	+ 3.02
» (Brühl)	119.22	116.01	+ 3.21

Es müßte also hier, wie auf dem Gebiete der Molekular-Refraktion, für derartig konjugierte Systeme aus mehrfacher Bindung und

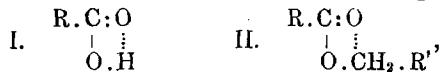
¹⁾ Interpolierter Wert für n_D , aus Landolt-Börnsteins Tabellen (IV. Aufl.) S. 1027 entnommen.

²⁾ Spektrochemie, S. 157.

³⁾ $E_{\Sigma D}$ = spezifische Exaltation (der Überschuß auf ein Molekulargewicht 100 umgerechnet) (vgl. Spektrochemie, S. 117 ff.).

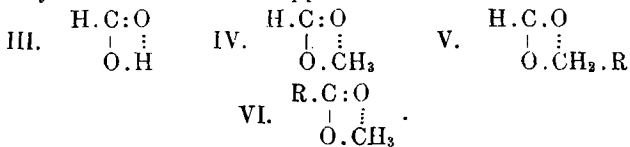
Nebenvalenzen eine Sonderstellung gegenüber dem optischen Verhalten konjugierter Doppelbindungen angenommen werden.

Uns scheint sich jedoch eine andere Betrachtungsweise zu empfehlen. Ausgehend davon, daß sich die Ringbindung regelmäßig mit einem spezifischen Dekrement äußert, liegt es nahe, in Säuren wie Estern eine Art von Ring anzunehmen, der unter Betätigung von Nebenbindungen zustande gekommen ist, sowie dies auf Grund verschiedener Erscheinungen von einer Reihe von Autoren für die Säuren befürwortet wird. Unter der Annahme, daß in Säuren wie Estern die Nebenvalenzen einen lockeren Ring aufbauen:



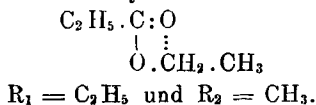
wird es möglich, die ganz verschieden hohen Dekremente je nach der Zahl der Ringsubstituenten zu erklären.

Für die Klasse der Säuren muß der Ameisensäure (kein Ringsubstituent, III) eine Sonderstellung gegenüber den übrigen Fettsäuren (I) zuerkannt werden, bei denen eine Seitenkette in den Ring eingreift. Für die Klasse der Ester bedingen der Ameisensäure-methylester (IV), die übrigen Ameisensäure-ester (V), die Methylester der anderen Säuren (VI) und die Fettsäureester $\text{R.COOR}'$ (R und R_1 nicht gleich Methyl, II), entsprechend dem über die Säuren Gesagten je eine besondere Gruppe:



Die nicht durch Radikale substituierten Ringe (III und IV) zeigen die kleinsten Dekremente, welche entsprechend der Zahl der Substituenten (einer bei I, V und VI, zwei bei II) und in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Polymethylene ansteigen.

Dementsprechend zeigt der Ausdruck $M \times n_D^{20}$ für die Ameisensäure nur ein Dekrement von ca. 1.0 Einheiten, während der analoge Mittelwert der übrigen Säuren ein solches von ca. 2.5 Einheiten aufweist. Für die Betrachtung der Ester soll in der folgenden Zusammenstellung der n -Fettsäure-ester R_1 den Kohlenwasserstoffrest der Säure, R_2 den des Alkohols bezeichnen in der Art, daß in letzteren Wert nicht das Ringglied CH_2 eingerechnet wird. Beispielsweise rechnet dann für den Propionsäure-methylester:

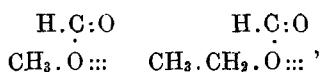


Typus	II														
	IV	V		VI		CH ₃ C ₆ H ₁₃		C ₃ H ₇ CH ₃		C ₅ H ₉ C ₃ H ₅		C ₃ H ₇ C ₂ H ₅		C ₆ H ₁₃ C ₂ H ₅	
R ₁	—	—	—	—	CH ₃	CH ₃ C ₂ H ₅	—	—	CH ₃ C ₄ H ₉	CH ₃ C ₆ H ₁₃	—	—	—	—	—
R ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\Delta M \times 10^3$	-0.36	-0.91	-0.87	-0.86	-0.95	-1.01	-1.33	-1.41	-1.35	-1.27	-1.44	-1.46	-1.64	-1.71	-1.49
Mittel der Gruppe	-0.36	-0.88		-0.97		-1.46									

) Mittel aus mehreren Bestimmungen.

Wenn innerhalb der Gruppen diese Werte etwas schwanken, so sei daran erinnert, daß auch für den Ausdruck der Molekular-Refraktion und -Dispersion optisch anomale Verbindungen in den Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Wertes stets Äußerungen des höheren oder niedrigeren Molekulargewichtes ersehen lassen (vgl. Σ -Werte).

Wir glauben jedenfalls der hier wiedergegebenen Erklärungsweise für die optische Sonderstellung der Säuren und Ester von den früher für Verbindungen vom Typus des Formamids, Anilins usw. geäußerten Ansichten den Vorzug geben zu müssen, weil die ältere Betrachtungsweise eines konjugierten Systems aus Doppelbindung und Nebervalenzen eines ungesättigten Elementes für die Gruppe der Ester keine befriedigende Erklärung gibt. Es müßten sich nach ihr der Ameisensäure-methylester und die übrigen Ester der Ameisensäure:



optisch gleich verhalten, während aus der Zusammenstellung hervorgeht, daß dies durchaus nicht der Fall ist. Daß die Sonderstellung des Ameisensäuremethylesters durch Assoziation der Moleküle bedingt sei, ebenso wie die der Ameisensäure, erscheint uns auf Grund begonnener Versuche unwahrscheinlich.

Den Abschluß dieser ersten Bearbeitung des neuen Gebietes möge eine Zusammenstellung der Atomäquivalente und Bindungseinflüsse für den Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten bilden:

Methylengruppe	CH ₂	20.56	Äthylenbindung		-6.17
Kohlenstoff	C	25.55	Kohlenstoffringbin-		
Wasserstoff	H	-2.50	dung im		
Sauerstoff in			Dreiring	3-R	-5.5
Alkoholen	O [•]	26.54	Vierring	4-R	-4.9
Äthern	O [◊]	22.97	Fünfring	5-R	-4.2
Aldehyden	O ^{••} _A	17.40	Sechsring	6-R	-3.3
Ketonen	O ^{••} _K	16.98	Siebenring	7-R	-2.2
Säuren ¹⁾	O ^{••} _S	14.50	Achtring	8-R	-1.1
Estern ²⁾	O ^{••} _E	15.50	Aromatischen Kern ³⁾	BzK	-21.2
Carbonyl ¹⁾	O ^{••} _S O [•]	41.04			
Carboxalkyl ²⁾	O ^{••} _E O [•]	38.47			

Königsberg (Pr.), Chem. Universitätslaboratorium, den 25. Juli 1920.

208. A. L. v. Steiger: Das Prinzip von der konstanten Summe der Bildungsenergien und ihrer Verteilung auf die Bindungen in aromatischen Stoffen.

[Aus d. Physik.-chem. Abt. d. Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 10. August 1920.)

In einer Abhandlung über die aromatischen Bindungen⁴⁾ ist nachgewiesen worden, daß die aromatischen Ringkohlenstoffatome die von P. Debye und P. Scherrer⁵⁾ vermutete Valenzverteilung der Kohlenstoffatome im Graphit besitzen. Dabei wurden aus der Annahme der energetischen Gleichwertigkeit aller C-C- und C-H-Bindungen in den dampfförmigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die nur aus Sechsringen oder kondensierten Sechsringen aufgebaut sind, Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen dieser Kohlenwasserstoffe abgeleitet, die mit größter Genauigkeit durch die experimentellen Verbrennungsdaten Stohmanns für das Benzol, Diphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und *symm.* Triphenyl-benzol erfüllt werden.

Es wurde schon damals darauf hingewiesen, daß diese Resultate insofern als überraschend zu bezeichnen sind, als die Substitutions-

¹⁾ Abgesehen von der Ameisensäure.

²⁾ Mit Ausschluß der Methylester und Ameisensäureester.

³⁾ Einschließlich der ungesättigten Bindung im Kern.

⁴⁾ A. L. v. Steiger, B. 53, 666 [1920].

⁵⁾ Phys. Ztschr. 18, 291 [1917].