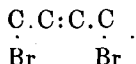


478. E. Knoevenagel: Zur Kenntniss der Natur der Doppelbindungen.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Zu den bemerkenswerthesten Eigenschaften der Körper mit sogenannten doppelten Bindungen gehört die eines gewissen Ungesättigtseins der in doppelter Bindung angenommenen Atome, wie die Additionsfähigkeit solcher Körper und die damit im Zusammenhange stehende leichte Reducirbarkeit und Oxydirbarkeit gerade an den Stellen doppelter Bindung im Moleküle zeigt. Neuere Experimentaluntersuchungen haben nun unsere Kenntniss über die Additionsfähigkeit, welche bei Körpern mit doppelten Bindungen stattfindet, wesentlich bereichert und scheinen geeignet, uns auch in der Erkenntniss des Wesens der doppelten Bindung um ein gutes Stück voranzubringen.

Es hat sich herausgestellt, dass bei Körpern mit mehreren Doppelbindungen im Moleküle diese Doppelbindungen sich bei der Addition oft nicht unabhängig von einander zeigen. So addiren Körper, welche ein System sogenannter benachbarter Doppelbindungen (C:C.C:C) enthalten nach Erfahrungen, die vereinzelt schon seit geraumer Zeit gemacht wurden, die aber erst in jüngster Zeit durch Thiele¹⁾ zusammengefasst und bereichert wurden, sehr häufig — wenn auch nicht immer — so, dass die Addenden, z. B. Brom, an die Enden des Systems treten unter Herstellung einer neuen Doppelbindung in der Mitte des Systems an Stelle der beiden vorher vorhandenen endständigen Doppelbindungen,



Thiele bringt nun das Ungesättigtsein der doppelten Bindung in bildlicher Weise an unseren Structurformeln dadurch zum Ausdruck, dass er neben den beiden Valenzstrichen der doppelten Bindung an jedes der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome eine punktirte »Partialvalenz« anbringt, welche den bei einer Doppelbindung nicht abgesättigten Theil der Valenz versinnbildlichen soll. Er nimmt dann an, dass zwischen den Partialvalenzen an den mittleren, einfach gebundenen Kohlenstoffatomen eines Systems benachbarter Doppelbindungen eine Beziehung stattfindet, derart, dass diese Partialvalenzen sich unter einander vereinigen und so eine besondere Art noch nicht wirklich vorhandener, aber gewissermaassen vorausbestimmter Doppelbindung entsteht, die er conjugirte Doppelbindung nennt.

Weiter nimmt man neuerdings an, dass noch andere Eigenschaften bei Körpern mit Doppelbindungen wesentlich durch die Eigenart der

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 87 [1899].

Doppelbindung bedingt werden. So wird die Erscheinung der Substituierbarkeit von Methylenwasserstoff beim Acetessigester, Glutaconsäureester und Analogen vielfach auf den Einfluss zurückgeführt, den die benachbarten Doppelbindungen auf den Wasserstoff der Methylen- $\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}$: ausüben.

Auch die Wanderung der Doppelbindung bei ungesättigten Säuren aus der β - γ -Stellung in die α - β -Stellung, ferner die vielseitigen Erscheinungen der Tautomerie und Desmotropie, d. h. der Wanderung von Atomen und Atomgruppen unter Verschiebung von Doppelbindungen, die bei ungesättigten Körpern stattfinden, scheinen ganz besonders durch die Natur der Doppelbindung hervorgerufen zu sein.

Auch bin ich mit Anderen der Anschauung, dass viele Erscheinungen, von denen man früher annahm, sie seien durch den negativen Charakter gewisser Gruppen bedingt, zum grossen Theil, wenn auch nicht ausschliesslich, auf das Vorhandensein von Doppelbindungen in solchen negativen oder nach Vorländer reactiven Gruppen zurückzuführen sind.

Selbst die Substitutionsregelmässigkeiten bei aromatischen Verbindungen, nach welchen eine grosse Anzahl »negativer« Gruppen die eintretenden Substituenten vorwiegend in m -Stellung zu ziehen vermögen, scheinen in einer gewissen, wenn auch wiederum nicht ausschliesslichen Abhängigkeit von in solchen Gruppen vorhandenen Doppelbindungen zu stehen ¹⁾.

Diese verschiedenen Eigenschaften der Körper mit doppelten Bindungen führten mich auf dem Boden unserer heutigen Valenzanschauungen zu einer Vorstellung von dem Wesen der Doppelbindungen, durch welche diese Eigenschaften unter gemeinsame Gesichtspunkte gestellt werden:

Die weit verbreiteten Erscheinungen der Desmotropie und Tautomerie, überhaupt der Wanderung von Atomen oder Radicalen unter Verschiebung von Doppelbindungen, deuten im Rahmen unserer heutigen Valenzanschauung auf bestimmte Bewegungen der Atome oder Atomgruppen innerhalb der Moleküle, ganz einerlei, ob diese Bewegungen

¹⁾ Experimentelle Untersuchungen zur Ergänzung unserer Kenntnisse über diese Frage, die sich auch auf den Einfluss von Seitenketten mit benachbarten Doppelbindungen erstrecken, wurden von mir gemeinschaftlich mit Dr. Flürscheim begonnen und auf Flürscheim's Anregung auch noch von anderer Seite discutirt, nämlich in Anlehnung an die A. Werner'sche Anschauung über das Wesen der Valenz. Diese Auffassung, welche von Flürscheim an anderen Orte (Journ. f. prakt. Chem. 66, 321 [1902]) bereits kurz dargelegt wurde, ist reich an experimentellen Anregungen, mit deren Prüfung er augenblicklich beschäftigt ist.

nun einen ständig andauernden Bindungswechsel voraussetzen, wie bei der Tautomerie, bei der die einzelnen structurisomeren Formen nicht fassbar sind, oder ob diese Bewegungen wechselseitig in der Weise erfolgen, dass beide structurisomeren Formen darstellbar sind, d. h. bestimmte Existenzgebiete besitzen, wie in den Fällen der Desmotropie, oder ob sie schliesslich nur unter einseitiger und dauernder Verschiebung der Doppelbindung in eine neue Lage stattfinden. Insbesondere drängen zu einer Deutung auf bewegungs-chemischer Grundlage auch die oben erwähnten, eigenartigen Anlagerungen von Atomen oder Atomgruppen an Systeme benachbarter Doppelbindungen.

Die Vorstellung, welche ich mir über die Ursache solcher durch die Natur der Kohlenstoffdoppelbindungen hervorgerufener Eigenschaften gebildet habe, gipfelt denn auch in der Annahme ganz bestimmter Bewegungen (oder Schwingungen) für die verschiedenen Arten der Kohlenstoffbindungen und zwar von Bewegungen, die sich aus dem von van'tHoff gemachten Voraussetzungen über die Verteilung der Kohlenstoffvalenzen im Raume nach den Gesetzen der Mechanik von selbst ergeben.

Die für meine Betrachtungen erforderlichen, heute wohl allgemein anerkannten Voraussetzungen unserer Structur- und Raum-Chemie sind folgende:

1. Die mit Masse behafteten Atome befinden sich innerhalb der Moleküle in dauernden lebhaften Bewegungen.
2. Die vier Valenzen oder besser die vier Maxima der Anziehung des Kohlenstoffatoms sind von einem Punkte aus so gerichtet, wie die Radien einer Kugel vom Mittelpunkte nach den vier Berührungspunkten eines ihr umschriebenen (oder, wenn man will, den vier Ecken eines der Kugel eingeschriebenen) Tetraeders.

Diese Voraussetzungen genügen meiner Ansicht nach, um die oben aufgezählten Eigenschaften bei Körpern mit doppelter Bindung zu verstehen, wenn man nur diejenigen bewegungschemischen Betrachtungen daraus entwickelt, die die genannten Voraussetzungen rein mechanisch gedacht, gewissermaassen schon in sich schliessen. Ich will damit sagen, dass es unter den gemachten Voraussetzungen nothwendig, und ich hoffe zeigen zu können, dass es auch nützlich ist, wenn sich die Stereochemie auf bewegungs-chemische Grundlagen stellt, wenn sie sich zu einer Motostereochemie entwickelt.

Früher¹⁾ habe ich die oben an zweiter Stelle angeführte Annahme von der Richtung der Valenzen mit der Form des Kohlenstoffatoms selbst in Beziehung gebracht, indem ich dafür die Gestalt eines regulären Tetraeders annahm. Um mündlich mir gemachten

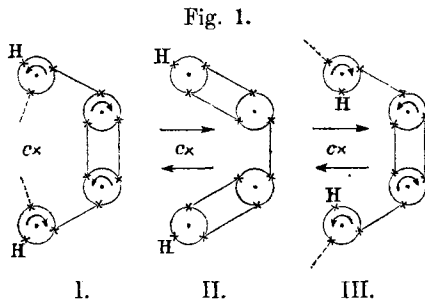
¹⁾ Ann. d. Chem. 311, 194 [1901].

Einwänden, dass die Annahme einer bestimmten Form für das Kohlenstoffatom zu speculativ sei, die Spitze zu nehmen, habe ich hier auf diese, mir für die Veranschaulichung s. Zt. nützlich scheinende Voraussetzung ganz verzichtet und betone, dass sie auch durchaus nicht erforderlich ist. Man kommt zu den gleichen Bindungs- und Bewegungs-Verhältnissen, die ich a. a. O., S. 203 u. f., abgeleitet habe, wenn man die Frage nach der Form der Atome überhaupt nicht aufwirft und die Bewegungen unter der Annahme »tetraëdrisch« gerichteter Maxima der Anziehung einfach auf Kugeloberflächen sich vorstellt (wie ich in der Anmerkung ¹³⁾ S 209 a. a. O. auch damals schon anführte).

Bezüglich der für die verschiedenen Bindungsarten abgeleiteten Bewegungen der Kohlenstoffatome muss ich auf die mehrfach citirte Abhandlung verweisen.

An dieser Stelle möge aber wenigstens das Verhalten von Körpern mit Systemen benachbarter Doppelbindungen bei der angenommenen Bewegung, beispielsweise beim Butadiën, durch Zeichnung einzelner typischer Bewegungsphasen wiedergegeben werden.

In der Zeichnung (Fig. 1) sind die kugelförmig gedachten Kohlenstoffatome durch Kreise wiedergegeben, auf welchen je drei Valenzen



ausstreten. Die vierten Valenzen, welche Wasserstoff gebunden enthalten, erscheinen alsdann in der Zeichnung in den Mittelpunkt der Kreise projicirt. Die an anderem Orte abgeleitete Bewegungsart der Kohlenstoffatome ist durch gekrümmte Pfeile ¹⁾, der Uebergang der

¹⁾ Die durch die gekrümmten Pfeile angedeutete Drehung der Kohlenstoffatome findet allerdings in Wirklichkeit nicht, wie es in der Zeichnung angegeben ist, um Achsen statt, die senkrecht auf der Ebene des Papiers stehen, sondern um solche, die in der Ebene des Papiers liegen und vom Mittelpunkt der kleinen Kreise nach *c* gerichtet sind. Dadurch wird das Bild zwar etwas verzerrt, giebt aber doch die wesentlichen Erscheinungen des Modells wieder.

verschiedenen Schwingungsstadien I, II und III in einander durch gerade Pfeile angedeutet.

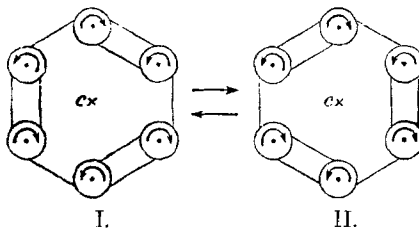
Man sieht an Hand der Zeichnung, wie aus der Mittelstellung (II), in welcher zwei doppelte Kohlenstoffbindungen und eine einfache vorhanden sind, durch die Bewegung abwechselnd die Phasen I und III hervorgehen müssen, in denen vorübergehend freie Bindungen (punktirt angedeutet) an den Enden des Systems vorhanden sind und eine Doppelbindung in der Mitte sich hergestellt hat, und welche anschaulich machen, dass die Addition an solche Körper an den Enden des Systems besonders leicht vor sich gehen kann, wenn auch nicht muss; und thatsächlich geht die Addition bei Körpern mit solchen Systemen benachbarter Doppelbindungen auch sehr häufig an den Enden des Systems vor sich.

Ueberträgt man nun diese Anschauung auch auf das Benzol, so kommt man zu eigenartigen Folgerungen, deren Prüfung durch das Experiment bis zu einem gewissen Grade, wie mir scheint, schon stattgefunden hat.

Die Bewegungen der Kohlenstoffatome bei Körpern wie in Fig. 1, welche Systeme benachbarter Doppelbindungen enthalten, stellen sich als Schwingungen dar: sie laufen erst nach der einen Richtung und dann kehren sie sich um, wegen des an die Endkohlenstoffatome in der Kreisebene gebundenen Wasserstoffs, der kein weiteres Fortschreiten der Bewegung in demselben Richtungssinne zulässt.

Ganz anders ist dies beim Benzol. In diesem in sich geschlossenen System benachbarter Doppelbindungen fällt die Ursache zur Umkehrung der einmal vorhandenen Bewegungsrichtung fort, da hier die auf den Kreisebenen austretenden Valenzen an keiner Stelle Wasserstoff gebunden enthalten. Es müssen sich daher im Benzol die drei in symmetrischer Stellung befindlichen Kohlenstoffatome dauernd nach der einen und die drei anderen dauernd nach der entgegengesetzten Richtung drehen. Gleichzeitig damit müssen die Doppelbindungen andauernd ihren Platz wechseln im Sinne der beiden folgenden Zeichnungen I und II (Fig. 2).

Fig. 2.



Aus unserer Valenzlehre und unseren stereochemischen Anschauungen ergibt sich danach für das Benzol nach Kekulé's Formel ohne weitere Voraussetzung ein Oscilliren der Doppelbindungen, für welches, wenn auch in anderer Auffassung, Kekulé bereits eingetreten ist.

Nach dieser Auffassung sollte aber auch eine grosse Zahl äusserst feiner Isomerien existiren. Um nur einige Beispiele anzuführen, könnte bei Monosubstitutionsproducten schon der Substituent sich am rechts oder links drehenden Kohlenstoffatome befinden. Bei den Disubstitutionsproducten sind bei gleichen Substituenten nur Verschiedenheiten in der *m*-Reihe zu erwarten, bei ungleichen auch in *o* und *p* u. s. w. Diese Isomerien werden aller Wahrscheinlichkeit nach von ähnlicher oder noch grösserer Feinheit sein, wie die optischen Isomerien, bei denen bisher Unterschiede »im chemischen Verhalten« nicht bekannt geworden sind. Man wird daher nicht darauf rechnen können, dass alle hienach möglichen Isomeren in absehbarer Zeit aufgefunden werden. Man kann von vornherein nicht einmal voraussehen, in was für Eigenschaften sich derartige Isomerieunterschiede zeigen werden.

Nun ist gerade bei den Benzolderivaten eine grosse Zahl sogenannter physikalisch-isomerer Verbindungen aufgefunden worden, die zum grossen Theil von Lehmann in seiner Molekularphysik (Leipzig 1888, Verlag von W. Engelmann) zusammengestellt und nach den Erscheinungen, die sie bei der Umwandlung zeigen, in enantiotrope und monotrope Verbindungen eingetheilt sind. Unter ihnen sind z. B. auch die Benzophenone und die Zimmtsäuren aufgezählt.

Unter den aufgezählten Körpern sind freilich erstens manche, die garnicht der Benzolreihe angehören, und zweitens auch solche Benzolderivate, bei denen eher noch als die erwähnte Isomerie eine Desmotrop-Isomerie in Frage käme, wie z. B. bei den Hydrochinonen: Ich bin auch weit davon entfernt, für alle diese Isomerien die hier abgeleiteten Bewegungen der Benzolkohlenstoffatome ohne weiteres als ursächlich anzusehen. Es bedarf vielmehr in jedem Falle einer besonderen, eingehenden experimentellen Beweisführung. Andererseits möchte ich aber auch hervorheben, dass die Verschiedenheit solcher sogenannter physikalisch Isomerer sich sehr wohl an der Hand der hier entwickelten Auffassung verstehen lässt, so z. B. bei den beiden Benzophenonen, die sich durch ihren verschiedenen Energieinhalt unterscheiden, in folgender Weise: Ist das Carbonyl beide Male an zwei in gleicher Richtung rotirende Benzolkohlenstoffatome gebunden, so resultirt wahrscheinlich ein Körper mit grösserem Energieinhalt, als wenn das Carbonyl sich im einen Kern am links in dem anderen am rechts rotirenden Kohlenstoff befindet, da in diesem Falle die Bewegungen sich gegenseitig hemmen, während sie sich im ersten Falle unterstützen werden.

Die Frage, ob in solchen Fällen, wie bei den Benzophenonen physikalische oder chemische Isomerie vorliegt, ist in letzter Zeit von theoretischen Gesichtspunkten vielfach erörtert, ohne dass man dabei zu einer klaren Trennung zwischen den beiden angenommenen Gebieten gelangt wäre.

Nach Schaum¹⁾ soll physikalische Isomerie überall da vorliegen, wo die Umwandlung der labilen, festen Form in die stabile durch Animpfen bei Abwesenheit von Lösungsmitteln gelingt. Wegscheider dagegen hält dieses Kriterium nicht für charakteristisch. Er legt überzeugend dar, dass auf Isomerie in solchen Fällen nur dann mit Sicherheit geschlossen werden kann, wenn der Schmelzpunkt der (in der Nähe des Schmelzpunktes) labilen Form höher liegt als der Schmelzpunkt der unter gleichen Umständen stabilen, dass aber in allen anderen Fällen (und dazu gehört die Mehrzahl der bisher bekannten Fälle sogenannter physikalischer Isomerie) die Entscheidung nicht ohne Weiteres möglich ist.

Unter solchen Umständen ist es wünschenswerth, dass solche Fälle von chemischer Seite nicht einfach als physikalische Isomerien bei Seite geschoben werden. So lange sich keine sichere Grenze zwischen Isomerie und Polymorphie feststellen lässt, kann es für den Chemiker nur nützlich sein, dem Standpunkte Lehmann's²⁾ beizupflichten, wonach kein Körper mehr als eine Krystallform besitzt, wonach mit anderen Worten zwei Körper von verschiedenen Krystallformen auch in irgend welcher Hinsicht chemisch als verschieden aufzufassen sind. Man muss bei chemischer Verschiedenheit dann nur nicht an die allergrößten chemischen Unterschiede denken, sondern an Unterschiede, die feinerer Art sind und schliesslich gar zu physikalischen Zustandsunterschieden hinüberleiten. Eine scharfe Grenze kann man hier zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften wohl kaum ziehen.

Wenn man nun auch bei den vielen, noch unaufgeklärten Fällen sogen. physikalischer Isomerie die Möglichkeit des Vorliegens von Polymorphie, das ist die Möglichkeit des Bestehens von zwei festen Körpern, die mit aller Strenge zu ein und derselben Flüssigkeit gehören, nicht bestreiten kann, so muss auf der anderen Seite doch betont werden, dass eine derartige Zusammengehörigkeit des ausführlichsten Beweises bedarf. Wenn man bedenkt, dass sich z. B. die Links- und Rechts-Weinsäure in Lösung nur in einer Eigenschaft, in ihrem Verhalten gegen polarisirtes Licht, unterscheiden, so muss man die Möglichkeit zugeben, dass vielleicht bei den jetzt als physikalisch-isomer an-

¹⁾ Die Arten der Isomerie, Habilitationsschrift Marburg 1897.

²⁾ Molekularphysik II, S. 413.

gesehenen Stoffen ein ähnlich feiner Unterschied wohl noch aufgefunden werden kann. Was insbesondere die beiden Formen des Benzophenons anbetrifft, so ist es in der jüngsten Zeit durch eine Untersuchung von Schaum und Schoenbeck¹⁾ sehr wahrscheinlich geworden, dass die beiden Formen auch im flüssigen Zustande Unterschiede aufweisen. Ein solcher sicherer Nachweis wäre von principieller Bedeutung, da alsdann die Möglichkeit des Vorliegens von Polymorphie hier in Wegfall käme und die Auffassung der beiden Formen des Benzophenons im Sinne der hier entwickelten Theorie der Atombewegungen sehr an Boden gewinnen würde.

Zudem muss noch hervorgehoben werden, dass, selbst wenn in den meisten Fällen bei derartigen physikalisch-isomeren Formen keine Unterschiede im flüssigen Zustande aufgefunden werden, auch damit noch nichts Sichereres gegen eine chemische Isomerie bewiesen wird. Man bedenke, wie leicht selbst bei manchen, heute sicher als chemisch isomer aufgefassten Körpern schon im festen Zustande eine Umlagerung stattfindet. Ein lehrreiches Beispiel hierfür geben die beiden isomeren Oxime der β -Benzoylpropionsäure von Dollfus²⁾ ab, von denen die labile Form sich im festen Zustande rasch in die stabile umlagert. Man würde die beiden Formen sicher für polymorph halten, wenn nicht schon in anderen analogen Reihen beständigere, isomere Oxime beobachtet wären, die ohne Zweifel chemisch verschieden sind. In diesem Falle aber geht ihre chemische Isomerie schliesslich mit Sicherheit aus der Beobachtung von Hantzsch und Miolati³⁾ hervor, welche durch Leitfähigkeitsbestimmungen die Verschiedenheiten der Lösungen nachweisen konnten.

Ein weiteres Beispiel liefern die beiden isomeren Phenylhydrazone des Protocatechualdehyds von Wegscheider⁴⁾, von denen das niedrig schmelzende Isomere bereits beim Stehenlassen mit kaltem Wasser langsam, und sofort beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich in das höher schmelzende verwandelt. Wegscheider fasst diese beiden Formen des Protocatechualdehydphenylhydrazons nicht als polymorph auf, obwohl mit einer solchen Annahme, wie er selbst sagt, alle Beobachtungen verträglich sind, sondern hält sie für stereoisomer, weil in anderen analogen Fällen das Vorliegen von Isomerie nachgewiesen ist. Nach Wegscheider giebt es danach keine scharfe Grenze zwischen Isomerie und Polymorphie; und darin stimme ich ihm vollständig zu. Wenn ich aber auch mit Wegscheider das

¹⁾ Ann. d. Phys. [4] 8, 652. ²⁾ Diese Berichte 25, 1932 [1892].

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 10, 24 [1892].

⁴⁾ Wiener Monatshefte 14, 386 [1893].

Vorliegen von Stereoisomerie in diesem Falle für wahrscheinlich halte, so möchte ich doch auf die Möglichkeit hinweisen, dass in dem hier vorliegenden Falle nach den bis jetzt vorhandenen Beobachtungen auch Motoisomerie nach Art der Benzophenone vorliegen kann.

Bei den angeführten Isomeriefällen geschieht die Umwandlung im festen Zustande oder in Lösung noch verhältnissmässig langsam.

Es ist aber gewiss ebenso oft der Fall, dass bei solchen Isomeren die Umwandlung der einen Modification in die andere im festen Zustande schon, oder wenigstens beim Lösen mit solcher Geschwindigkeit vor sich geht, dass die Verschiedenheit der Lösung nicht mehr nachweisbar ist.

Es wird gewiss zugegeben werden, dass derartige bewegungschemische Betrachtungen, die sich als nothwendige Folgerungen der van't Hoff'schen Anschauungen ergeben, ein eigenartiges Licht auf manche sogenannte physikalische Isomerie werfen und deshalb Beachtung finden sollten. Es ist früher von verschiedenen und maassgebenden Seiten betont worden, dass Betrachtungen über die mögliche Art der Bewegung der Atome innerhalb der Moleküle doch niemals der experimentellen Prüfung zugänglich sein würden und deshalb besser zu unterlassen wären. Ich glaube, hier gezeigt zu haben, dass eine experimentelle Prüfung in gewissen Grenzen doch möglich ist, und werde bemüht sein, die eben angeregten Isomeriefragen bei den Benzolderivaten näher zu prüfen. Wenn die beiden »physikalisch-isomeren« Benzophenone sich wirklich, wie es den Anschein hat, als Motoisomere herausstellen, so würde die gesammte Benzolchemie am besten nach Methoden und an Hand von Erfahrungen, welche O. Lehmann¹⁾ bereits vor Jahren bei einer grossen Zahl von Benzolderivaten sorgfältig gesammelt hat, systematisch nach solchen Isomerien durchsucht werden müssen. Besonders erwähne ich noch, dass hiernach auch bei den Zimmtsäuren, ausser den beiden stereomeren Zimmtsäuren — der Zimmtsäure und der Allozimmtsäure — noch mindestens zwei motoisomere, voraussichtlich sehr labile Formen existiren sollten. Mit Sicherheit sind freilich heute nur die beiden stereoisomeren bekannt, während zwei andere, an deren Existenz man eine Zeit lang glaubte, heute wieder unsicher geworden sind — vielleicht weil sie labile Motoisomere sind²⁾.

Auch noch anders als durch das Voraussehen solcher Motoisomerie scheint es mir möglich, die Frage nach der Bewegung doppelt gebundener Kohlenstoffatome in den Molekülen experimentell zu beleuchten.

¹⁾ Molekularphysik, 2 Bde., Leipzig 1888 (Verlag von W. Engelmann).

²⁾ Vergl. a. Lehmann, Molekularphysik, Bd. I, 208.

Doppelt gebundene Kohlenstoffatome führen nämlich nach den mitgetheilten Anschauungen sehr viel umfangreichere und lebhaftere Bewegungen aus, als die einfach gebundenen, üben dadurch besonders starke Stösse auf benachbarte Atome und Atomgruppen aus und machen diese selbst in Folge dessen im buchstäblichsten Sinne des Wortes beweglicher. Man kann annehmen, dass bei erhöhten Temperaturen diese besonders lebhaften Bewegungen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome schliesslich besondere Dissociationen herbeiführen, welche in gesetzmässigem Zusammenhange mit den fraglichen Bewegungen stehen werden, wobei freilich nicht ausser Acht zu lassen ist, dass ausserdem der verschiedene, schwer zu übersehende Grad der Bindungsfestigkeit der verschiedenen Elemente unter den gegebenen Bedingungen zu einander weiterhin eine Complication schaffen wird, von der hierbei zunächst abgesehen werden muss.

Aus den mitgetheilten Ueberlegungen habe ich in Gemeinschaft mit meinen Schülern eine Reihe von Dissociationen organischer Körper bei höheren Temperaturen studirt und theile in den folgenden Abhandlungen die gewonnenen Resultate mit, über deren wesentlichen Inhalt ich bereits 1901 auf der Naturforscherversammlung in Hamburg berichtete.

Zuerst habe ich Versuche mit Benzylalkohol und Benzhydrol — also mit Monophenyl- und Diphenyl-Carbinol — angestellt.

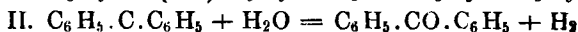
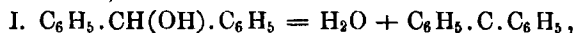
Ich habe in Liebig's Annalen 311, S. 224 ff., und auch im Vorliegenden weiter oben aus den theoretischen Voraussetzungen entwickelt, dass die Kohlenstoffatome des Benzolkerns sämmtlich die gleichen, umfangreichen und lebhaften Bewegungen ausführen, wie die Kohlenstoffatome mit aliphatischen Doppelbindungen, sodass durch diese Bewegungen die den Benzolkernen benachbarten Wasserstoffatome im Benzylalkohol und noch mehr im Benzhydrol beweglich gemacht und schliesslich bei erhöhten Temperaturen ganz abgespalten werden könnten, wodurch dann Benzaldehyd bezw. Benzophenon entstehen würde. Nef¹⁾ nimmt freilich an, dass sich bei solchen Körpern in erster Phase Wasser abspalte unter Bildung von Phenyl- und Diphenyl-Methylen, und dass diese nach ihm so äusserst reactionsfähigen, hypothetischen Substanzen, dann in zweiter Phase das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff wieder zersetzen.

Ich halte es indessen für viel wahrscheinlicher, dass bei der unter Bildung von Benzophenon verlaufenden Dissociation der Wasserstoff sich direct abspalte. Das dürfte nach den im Folgenden beschriebenen Versuchen zum mindesten bei Gegenwart von Palladiummoor und für bestimmte Temperaturgebiete zutreffen, weil in diesen Fällen nach-

¹⁾ Ann. d. Chem. 298, 202.

gewiesen werden konnte, dass die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung aus Benzhydrol nach den für monomolekulare Reactionen gültigen Gesetzen vor sich geht:

Eine Reaction, wie sie Nef in den beiden Phasen



annimmt, könnte nur dann monomolekular verlaufen, wenn die Reaction nach Phase II mit so grosser Geschwindigkeit verläuft, dass das nach Phase I intermediär gebildete Diphenylmethylene in den geringsten Concentrationen stets sofort und ganz vorwiegend nach der Gleichung II wieder aufgebraucht wird. Diese Möglichkeit ist aber wohl wenig wahrscheinlich.

Der in der folgenden Arbeit näher behandelte Zerfall des Benzhydrols findet daher mit grosser Wahrscheinlichkeit direct nach der Gleichung:

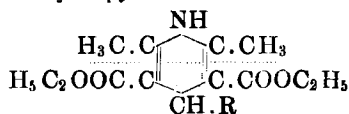


statt.

Aehnlich dürfte es beim Benzylalkohol sein, welcher nach einigen vorläufigen Versuchen bei seinem Siedepunkte in Gegenwart von Palladiummohr im Kohlensäurestrom langsam Wasserstoff entwickelt und Benzaldehyd liefert, welcher mittels seiner Bisulfitverbindung isolirt werden konnte. Der zeitliche Verlauf dieser Reaction konnte freilich in Folge der geringen Geschwindigkeit, mit der sie stattfindet, bisher nicht näher studirt werden.

Des Weiteren wurde das Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäureesters beim Erhitzen auf höhere Temperaturen studirt.

Nach den Annahmen, welche ich über die Bewegung doppelt gebundener Kohlenstoffatome gemacht habe, lässt sich erwarten, dass in den Hantzsch'schen Dihydropyridindicarbonsäureestern von der Formel



die beiden Hydrowasserstoffatome durch die Bewegungen, welche die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome ausführen, besonders starke Stösse erleiden, die diese Wasserstoffatome dem Dissociationszustande nahe bringen. Die Bewegungen müssen nämlich nach den früher entwickelten Anschauungen gleichsam so stattfinden, als ob in dem obigen Formelbilde um die strichpunktirte Linie Schwingungen der oberen und unteren Hälfte des Moleküls vor sich gingen, bei welchen das Wasserstoffatom der Imidgruppe und die an das Kohlenstoffatom in *p*-Stellung zum Imid gebundenen Atome (H und R) wechselseitig aufeinander prallen.

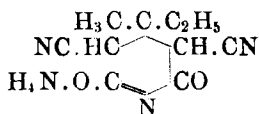
Bei Erhöhung der Temperatur werden diese Bewegungen allmählich so weit verstärkt, dass thatsächlich theilweise Dissociation der Moleküle unter Wasserstoffentwicklung stattfindet.

In dieser leichten Dissociationsfähigkeit des Dihydrolutidindicarbonsäureesters erblicke ich auch einen Beweis für die oben angegebene Constitution der Hantzsch'schen Dihydropyridinderivate. Früher schon¹⁾ habe ich gemeinschaftlich mit J. Fuchs den Nachweis geführt, dass die andersartigen Annahmen von R. Schiff und Prosio²⁾, welche diese Forscher aus dem Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäureesters gegen concentrirte Salzsäure ableiteten, auf der Verwechslung eines in Wirklichkeit vorliegenden Gemenges von zwei Körpern mit einem einheitlichen Product beruhten.

Im Einklang mit den Erscheinungen beim Dihydrolutidindicarbonsäureester zeigt auch der $\Delta_{2,5}$ -Dihydroterephthalsäureester ähnlich leichte Dissociationsfähigkeit: er entwickelt, wenn man ihn in einer Kohlen säureatmosphäre bei Gegenwart von Palladiummohr erhitzt, ebenfalls Wasserstoff.

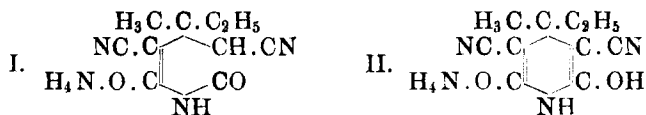
Auch von der $\Delta_{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure, in der sich ebenfalls zwei Doppelbindungen in Gegenüberstellung befinden, erwähnt Baeyer³⁾, dass sie, ohne zu schmelzen, sublimirt und dabei zum Theil zwei Wasserstoffatome verliert und in Terephthalsäure übergeht.

In diesem Zusammenhange sei noch erwähnt, dass Guareschi und Grande⁴⁾ aus Methyläthylketon, Cyanessigester und Ammoniak ein Ammoniumsalz erhielten, welchem sie die Constitution



zuschreiben, und welches gegen Wasser unbeständig ist und Aethan verliert unter Bildung von Dicyanmethylglutaconimid.

Die Analogie dieser Reaction mit dem Verhalten des $\Delta_{2,5}$ -Dihydroterephthalsäureesters und insbesondere mit den Hantzsch'schen Dihydropyridinderivaten tritt hervor, wenn man dem Ammoniumsalz, wie mir wahrscheinlicher scheint, die Formel I oder besser die dazu gehörige desmotrope Formel II ertheilt:

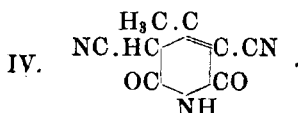
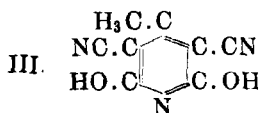


¹⁾ Diese Berichte 35, 1788 [1902]. ²⁾ Gaz. chim. 25, II 65 [1895].

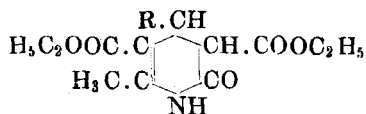
³⁾ Ann. d. Chem. 245, 144. Vergl. auch daselbst 251, 272.

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1898, II 544.

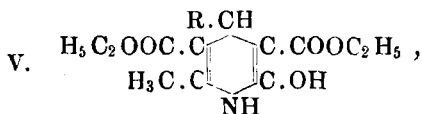
Bei der Abspaltung von Aethan tritt alsdann Analogie mit der Zersetzung des Dihydrolutidindicarbonsäureesters und des 2,5-Dihydroterephthalsäureesters hervor. Es entsteht so ein Körper der Formel III oder dessen desmotrope Verbindung — das Dicyanmethylglutaconimid (Formel IV).



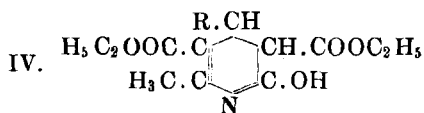
Im Gegensatz hierzu sind die von mir in Gemeinschaft mit A. Fries (diese Berichte 31, 761 [1898]) und mit R. Brunswig (diese Berichte 35, 2172 [1902]) dargestellten Körper von der allgemeinen Formel



bisher auf keine Weise dehydrirbar gewesen, weder mit salpetriger Säure in alkoholischer oder in wässriger Lösung, noch durch Salpetersäure, noch durch Erhitzen mit Palladiummoor auf höhere Temperaturen. Meiner Meinung nach dürfte daher in diesen Körpern ein Bindungswechsel nicht zur Bildung von Körpern der Formel V führen,



sondern vielmehr zu solchen von der Formel VI, in denen die beiden



Hydrowasserstoffatome nach meiner Anschauung eine weniger hohe Beweglichkeit und, wie ich besonders hervorhebe, auch eine geringere gegenseitige Annäherung bei den Bewegungen im Molekül erfahren, als in den anderen isomeren Molekülen, welche die beiden Kohlenstoffdoppelbindungen in Gegenüberstellung enthalten. Es wäre freilich wünschenswerth, wenn der so vermuthete Zusammenhang auch noch auf andere Weise gestützt werden könnte.

Eine weitergehende Discussion der Einzelheiten der im Folgenden näher mitgetheilten Resultate in ihrer Beziehung zu den theoretischen Betrachtungen, von welchen ich dabei ausging, dürfte erst zweckmässig sein, wenn in dieser und ähnlicher Richtung genügend experimentelles Material gesammelt sein wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

479. E. Knoevenagel und W. Heckel: Ueber das Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen für sich und in Gegenwart von Palladiummoor.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen.

Wenn man Benzhydrol für sich erhitzt, so beginnt bei ungefähr 280° eine deutlich wahrnehmbare Wasserstoffentwicklung, die durch Erhöhung der Temperatur auf 297° noch erheblich vermehrt wird.

Die Erhitzung wurde so vorgenommen, dass in ein Luftbad mit doppelten Wandungen und Asbestumkleidung ein langes Reagensrohr und ein Thermometer gleich tief eingeführt und unter Anwendung eines Quecksilbertemperaturregulators auf constante Temperatur erhitzt wurden. Das Benzhydrol wurde im Reagensrohr erst erhitzt, nachdem die Luft aus dem Erhitzungsgefäss durch getrocknete Kohlensäure vollständig verdrängt war. Das Reagensrohr war zu dem Zwecke mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, durch dessen eine Bohrung das Kohlensäureeinleitungsrohr fast bis auf den Boden des Reagensglases reichte und dessen andere Bohrung ein direct unter dem Kork endigendes Rohr aufnahm, welches mit einem Schiff'schen Kaliapparat in Verbindung stand, um die sich entwickelnden Gase durch Kohlensäure verdrängen, über Kalilauge auffangen und qualitativ und quantitativ untersuchen zu können. Durch die Anwendung des Luftbades war ein Ueberhitzen der Substanz ausgeschlossen. Die Temperatur im Innern des Reagensglases ist eher etwas niedriger gewesen als die am Thermometer neben dem Reagensrohr abgelesene, bei den einzelnen Versuchen weiter unten angegebene Temperatur.

Die folgende Tabelle enthält die in der ersten Versuchsreihe erhaltenen Resultate, bei welchen die Temperatur nur innerhalb 5° constant gehalten und nur zu Anfang und am Schluss der Erhitzungsdauer trockne Kohlensäure in langsamem Strome hindurchgeschickt wurde. Bei Versuch 4 stellte sich die Temperatur gleich auf 295° ein und blieb so während der ganzen Versuchsdauer. Auch wurde