

**143. Walter Hückel: Der Energie-Inhalt der Polymethylen-
ringe.**

[Aus dem Allgem. Chem. Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingegangen am 21. Mai 1920.)

In seiner kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ hat Fajans die Verbrennungswärme organischer Verbindungen in einer Art gedeutet und erörtert, die ein volles Verständnis dieser wichtigen Energiegröße ermöglicht, die so ziemlich als einzige ein Maß für die in organischen Verbindungen obwaltenden Energieverhältnisse ist. Durch Heranziehung der Sublimationswärme des Diamanten, die eine Berechnung der Verbrennungswärme des atomaren Kohlenstoffs ermöglicht, ist es ihm gelungen, die Bildungswärme organischer Verbindungen aus Atomen aus ihrer Verbrennungswärme zu berechnen und damit auch die Energie der C-C- und C-H-Bindungen (deren Summe gleich der Bildungswärme aus Atomen ist) in aliphatischen Kohlenwasserstoffen zahlenmäßig auszudrücken. In einer folgenden Arbeit hat v. Steiger²⁾ dieses Verfahren zur Berechnung der Energie der einzelnen Bindungen mit Erfolg auf aromatische Kohlenwasserstoffe übertragen. Es liegt nun nahe, die Betrachtungen auch auf die alicyclischen Kohlenwasserstoffe auszudehnen, für deren Aufbau man, wie in der ersten Arbeit von Fajans, das vierwertige Diamant-Kohlenstoffatom als Grundlage anzunehmen hat, und von diesen zunächst die am einfachsten gebauten Polymethylene heranzuziehen.

Diese Aufgabe schien besonders deshalb dankbar zu sein, weil man in der Literatur gerade bei den Polymethylenen Angaben über die Beständigkeit verschiedener Ringsysteme begegnet, die im Widerspruch zu anderen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen stehen. Diese Schlüsse auf die Beständigkeit der verschiedenen Ringe sind nun gerade aus den für die Verbrennungswärme erhaltenen Werten gezogen worden. So hat zuletzt Roth³⁾ gefolgert, daß der Vierring der Tetramethylen-Derivate unbeständiger sein müsse als der Dreiring und dieser wieder labiler als die Doppelbindung, die man der Analogie halber zweckmäßig als Zweiring bezeichnen kann. Nach dem chemischen Verhalten müßte die Reihenfolge der Beständigkeit gerade umgekehrt sein, und auch die Baeyersche Spannungstheorie verlangt für Zwei-, Drei- und Vierring zunehmende Beständigkeit.

In der vorliegenden Abhandlung soll nun gezeigt werden, daß diese Schlüsse, die auf unanfechtbarem Tatsachen- und Zahlenmaterial

¹⁾ B. 53, 613 [1920].²⁾ B. 53, 666 [1920].³⁾ B. 46, 309 [1913].

füßen, trotzdem zu Unrecht bestehen, und ferner wird durch die zahlenmäßige Berechnung der Energie der verschiedenen Ringbindungen nachgewiesen, daß diese Bindungsenergie mit dem chemischen Verhalten, wie mit der Baeyerschen Spannungstheorie vollkommen im Einklang steht, daß also die Doppelbindung am unbeständigsten ist, und Drei-, Vier- und Fünfring zunehmend mehr Energie zur Aufspaltung ihrer Bindungen erfordern.

Genau so, wie man von einer homologen Paraffin-, Olefin- und Acetylen-Reihe spricht, kann man auch die Polymethylene als homologe Reihe ansehen, die freilich als verschieden von den andern als anomal gelten muß. Diese Verschiedenheit tritt in den Verbrennungswärmen und anderen physikalischen Eigenschaften der einzelnen Glieder zutage, die sich nicht, wie in den andern Reihen, um den gleichen Betrag für ein CH_2 ändern. Als Maß für die Anomalität ist daher der Wert der Verbrennungswärme für ein CH_2 anzusehen, dessen Gleichheit in den andern Reihen deren Normalität erwies, der aber bei den Polymethylenen in jedem Ringe verschieden bewertet und deshalb besonders berechnet werden muß. Da die Polymethylene ein ganzzahliges Vielfaches von CH_2 sind, ergibt sich die Verbrennungswärme für ein CH_2 in jedem Ringe durch Division der beobachteten Verbrennungswärme durch die Zahl der Ringkohlenstoffatome. Die Abweichungen der so erhaltenen Werte von dem Werte 158 Cal. für ein CH_2 in normaler Kette geben ein Maß für den anomalen Energieinhalt der Ringe. So findet man der Reihe nach für Äthylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen und Hexamethylen folgende Werte für die Verbrennungswärme von CH_2 : 170; 168.5; 165.5; 159; 158. Also Übereinstimmung mit der Spannungstheorie, Widerspruch gegen die bisherigen Annahmen über den Energieinhalt der verschiedenen Ringe.

Die Tatsache, auf die die bisherigen irrtümlichen Schlußfolgerungen sich aufbauen, ist der Unterschied, den isomere — nicht homologe — Verbindungen verschiedener Ringsysteme, die miteinander verglichen wurden, in ihren Verbrennungswärmen zeigen. Die Verbindung mit größerer Verbrennungswärme soll den unbeständigeren Ring enthalten, da zu dessen Aufspaltung weniger Energie erforderlich sei. So ist, um das einfachste und älteste Beispiel herauszugreifen, bereits aus der Angabe von Berthelot¹⁾, daß Trimethylen eine größere Verbrennungswärme hat als das isomere Propylen (Berthelot selbst glaubt die Dreiringformel des Trimethylens aus diesem Grunde ablehnen zu müssen), gefolgert worden, daß der Dreiring energiereicher und daher auch unbeständiger sei als die Doppelbindung. Nun sind aber

¹⁾ A. ch. [6] 30, 547 [1893].

Trimethylen und Propylen nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Das Propylen, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$, enthält nämlich eine normale C—C-Bindung neben den zwei anomalen C—C-Bindungen in der Doppelbindung. Das Trimethylen, $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$, dagegen enthält dre in anderer Weise anomale C—C-Bindungen. Will man die Anomalität der C—C-Bindungen im Zwei- und Dreiring vergleichen, so darf man Verbindungen, die eine normale C—C-Bindung enthalten, erst dann zum Vergleiche heranziehen, wenn man die Möglichkeit hat, den Einfluß der anomalen C—C-Bindungen auf die Verbrennungswärme von dem der normalen zu trennen (Dies ist nach den Überlegungen und Berechnungen von Fajans möglich geworden, wie weiter unten ausgeführt werden soll). Wenn man einfach die Verbrennungswärmen von Propylen und Trimethylen nebeneinander stellt, um daraus auf die Energie der in ihnen enthaltenen Ringe schließen zu können, so begeht man dabei den Fehler, die Bindungen C—C=C in ersterem gleich anderthalb Doppelbindungen (drei Zweiringbindungen) zu setzen, die man mit den drei C—C-Dreiring-Bindungen vergleicht. Das ist unzulässig, denn die C—C-Bindung im Propylen ist, wenn auch durch die C=C-Doppelbindung beeinflußt, doch nahezu normal, jedenfalls nicht energetisch gleich $\frac{1}{2}$ C=C in Rechnung zu bringen.

Eine kurze Rechnung läßt den Fehler vielleicht noch deutlicher hervortreten. Die beobachtete Verbrennungswärme v setzt sich zusammen aus der aufzuwendenden Zerstörungsenergie z der Bindungen im Molekül und der Verbrennungswärme w der Atome des zerstörten Moleküls. Nennt man im obigen Beispiel die Aufspaltungsenergie der aliphatischen Bindung im Propylen a , die der Doppelbindung $2b$ und die der drei Dreiringbindungen $3c$, so ist, unter Fortlassung der Werte für die C—H-Bindungen und H-Atome als gleich für isomere Verbindungen:

$$\begin{aligned} v &= w - z = w - (a + 2b) \quad \text{für Propylen} \\ v' &= w - z' = w - 3c \quad \text{für Trimethylen} \\ \hline v' - v &= a + 2b - 3c, > 0 \quad \text{nach Beobachtung.} \end{aligned}$$

Die Ungleichung $3c < a + 2b$ läßt natürlich keinen Schluß auf das Verhältnis $c : b$ zu, das danach größer, kleiner oder gleich 1 sein kann. Bisher hatte man stillschweigend $a = b$ gesetzt und aus $3c < 3b$ gefolgert $c < b$.

Einen aus demselben Grunde unberechtigten Vergleich hat Roth¹⁾ bei den von ihm untersuchten Tri- und Tetramethylenderivaten angestellt. Er vergleicht zwar scheinbar diesmal homologe Verbindungen, findet aber doch die Verbrennungswärme der Tetramethylenderivate zu hoch, weil er das aus Pinsäure- und Norpinsäure-methylester berechnete Inkrement von CH_2 , das sich in der Pinsäure in normaler

¹⁾ l. c.

aliphatischer C—C-Bindung befindet, zu der Verbrennungswärme seiner Trimethylenderivate addiert. Also vergleicht er in Wirklichkeit doch wieder die drei anomalen Dreiring -C—C-Bindungen + einer normalen C—C-Bindung mit den vier anomalen C—C-Bindungen des Vierrings. Der Schluß bleibt solange richtig, als man sagt, die Vier-ring-Verbindung ist energiereicher als die isomere Dreiring-Verbindung, wird aber falsch, sobald man weiter schließt, daß der Vier-ring energiereicher ist als der Dreiring.

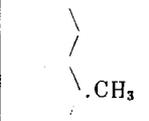
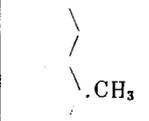
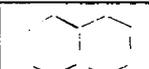
Es soll hier noch ein Fall Erwähnung finden, der, unabhängig von den Werten der Verbrennungswärme, in der Arbeit von Roth dessen Schlußfolgerungen zu stützen scheint.

Es sind dies die Messungen von Berthelot¹⁾ über die Reaktionswärme bei der Bromierung von Propylen und Trimethylen, der für die Reaktion $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} + \text{Br}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_2 \text{Br} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br} \end{matrix}$ eine um 9.4 Cal. größere Wärmeentwicklung findet als für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{Br}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$, obwohl die Bildungswärmen der beiden entstehenden isomeren Produkte praktisch gleich sind. Während Berthelot in diesem Falle nur folgert, daß das Trimethylen unbeständiger ist als das Propylen²⁾, dehnt Roth diesen Schluß auf die in diesen Verbindungen enthaltenen Ringe aus. Letzteres ist aber deshalb nicht statthaft, weil zwar im Trimethylen wie im Propylen je eine anomale Ringbildung aufgespalten wird, wozu Energie erforderlich ist, aber im ersteren zwei anomale Bindungen in zwei normale unter Energieentwicklung übergehen, im Propylen jedoch nur eine anomale zu einer normalen wird. Dem gleichen Irrtum ist übrigens bereits Stohmann³⁾ zum Opfer gefallen, als er aus den Hydrierungswärmen der verschiedenen Ringe auf deren Beständigkeit schloß.

Die Durchführung der Rechnung nach dem Vorbilde von Fajans ermöglicht es nun in allen Fällen, klar zu sehen, denn sie gestattet, die Energie sämtlicher Bindungen in Kohlenwasserstoffen zu berechnen. Die Energie der normalen C-C-Bindung ist von Fajans zu 137.5 Cal. berechnet worden; die C-H-Bindungen können in erster Annäherung in allen Fällen als gleichwertig angesehen und ihre Energie gleich dem Werte von Fajans 117 Cal. gesetzt werden. Als zweckmäßiges Maß für die Anomalität der C-C-Bindungen im Ringe kann man die Zahlenwerte, die sich nach Abzug der normalen Bindungsenergien von der Bildungswärme der Verbindungen aus Atomen ergeben, ansehen. Diese nähern sich stets dem ganzen Vielfachen von 137.5, das der Zahl der Ringbindungen entspricht, und zum

¹⁾ C. r. 129, 483 [1899]. ²⁾ l. c. S. 491. ³⁾ J. pr. [2] 45, 492 [1892].

übersichtlichen Vergleich teilt man sie daher durch die Zahl der Ringbindungen, die man dann als gleichwertig untereinander ansieht. So erhält man den Energiewert einer anomalen Ring-C-C-Bindung, den man dem der normalen gegenüberstellt. — Die Bildungswärme der Verbindungen aus den Atomen ist nach der Fajansschen Formel $m \cdot 381 + 2n \cdot 74.4 - A$ berechnet, worin m die Anzahl der C-Atome, $2n$ die der H-Atome, A die beobachtete Verbrennungswärme bei konstantem Volumen bedeuten, 381 die Verbrennungswärme des einatomigen Kohlenstoffdampfes, 74.4 diejenige des H-Atoms in molekularem Sauerstoff ist, gemessen in Cal.

Stoff	Formel	V.-W.	B.-W. aus Atomen	Energie sämtl. Ring- bindungen	Energie einer Ring- bindung	Beobachter
Äthylen . . .	$\text{CH}_2:\text{CH}_2$	340	720	252	126	Berthelot ¹⁾
Propylen . . .	$\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2$	498	1091	253	126.5	»
Trimethylen . .	$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	505.5	1083.5	381.5	127.2	»
Methyl- » . . .	$\text{CH}_3 \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	658	—	—	—	ber. nach Roth ²⁾
Tetramethylen	$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	662.5	1456.5	520.5	130.1	»
Methyl- »	$\text{CH}_3 \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	(667.5)	(1451.5)	(515.5)	(128.9)	Zuhov ³⁾
Pentamethylen		790	1851	682	136.5	»
Methyl- »		946	2232	694.5	139	»
Hexamethylen .		943	2229	825	137.5	»
Heptamethylen .		1096	2605	969	138.5	»
Dekahydro- naphthalin		1504	3635	1529	139	Roth ⁴⁾ Leroux ⁵⁾

Zu der tabellarischen Übersicht ist noch Folgendes zu bemerken: Bei der Berechnung der Bildungswärme aus Atomen mußte für die Stoffe vom Methyl-tetramethylen einschl. bis zum Dekahydro-naphthalin zu der V.-W. die

¹⁾ A. ch. [6] 30, 547 [1893]. ²⁾ B. 46, 309 [1913].

³⁾ Z. 45, 240 (C. 1913, I 2027). ⁴⁾ A. 407, 160 [1915].

⁵⁾ C. r. 151, 384 [1910].

molekulare Verdampfungswärme addiert werden, die, nach der Troutonschen Regel berechnet, in Übereinstimmung mit vorliegenden Messungen rd. 7 Cal. beträgt; nur für das Heptamethylen wurde sie mit 8 und für das Dekahydro-naphthalin mit 10 Cal. in Rechnung gebracht.

Die V.-W. für das Tetramethylen mußte berechnet werden, da bisher noch kein beobachteter Wert dafür vorliegt. Der Wert der Tabelle ist aus den Daten für den Tetramethylen- α,β -dicarbonsäure-dimethylester und für den Trimethylen- α,α -dicarbonsäure-dimethylester berechnet worden: Der Unterschied der V.-W. des letzteren (827) gegen die V.-W. des Trimethylens (505.5) ergab den Wärmewert für die Substituenten (321.5), der, von der V.-W. der Tetramethylen-Verbindung (984) abgezogen, die V.-W. des Tetramethylens geben muß. Dabei ist freilich der jedenfalls vorhandene Einfluß der Substituenten auf die Energie der Ringbindung, der in beiden Fällen wohl sicher verschieden ist, unberücksichtigt geblieben, aber er ist wohl nicht allzu groß. Denn einmal ergibt die Berechnung der V.-W. des Pentamethylens nach der gleichen Methode 795.5, während Zubow, unter Berücksichtigung der Verdampfungswärme, 797 gefunden hat, und ferner ergeben sich die eingeklammernten Werte für das Tetramethylen, wenn man mit Tri- und Tetramethylen-carbonsäure rechnet. Die V.-W. des Methyl-trimethylens, die vergleichshalber aufgeführt worden ist, ist aus der des Trimethylens durch Addition des Rothschen Inkrementes 152.5 für CH_2 erhalten worden.

Der Vergleich der Zahlenwerte der letzten Spalte lehrt, daß die Energie der Ringbindung mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome im Ringe zunimmt; sie steht also im Einklang mit der Spannungstheorie, wenigstens soweit es sich um die niederen Glieder handelt. Einige Werte bedürfen aber noch der Aufklärung, vor allem der des Methyl-tetramethylens, dann auch der des Methyl-pentamethylens und Heptamethylens. Es soll hier nicht versucht werden, eine solche zu geben; dazu müßte eine Nachprüfung der Zahlenwerte erfolgen und weiteres Material herbeigeschafft werden. Dabei soll gleichzeitig betont werden, daß die erhaltenen Werte überhaupt nur ein ungefähres Bild der Energieverhältnisse in den verschiedenen Ringen geben derart, daß sich wohl die Reihenfolge der graduellen Verschiedenheiten festlegen läßt, daß es aber zum mindesten verfrüht ist, auf die Zahlenwerte gestützt, genaue quantitative Rechnungen damit durchzuführen. Tut doch schon der Umstand, die Doppelbindung als Zweiring in Parallele mit dem Drei- und Vierring zu stellen, wie es oben der Anschaulichkeit halber geschehen ist, den tatsächlichen Verhältnissen einen gewissen Zwang an.

Immerhin lassen die gewonnenen Ergebnisse eine rechnerische Verwertung dort zu, wo es sich lediglich um Vergleiche derselben Art wie bei ihrer Ableitung handelt. Als Beispiel sei die bereits erwähnte Bromierung von Propylen und Trimethylen herangezogen. Der Unterschied der Reaktionswärme beider Reaktionen rührt nur

von den verschiedenartigen Änderungen der Kohlenstoffbindungen her, da im übrigen die Reaktion hier wie dort vollkommen gleich verläuft. Beim Propylen wird eine der Zweiring-Bindungen aufgespalten: Energieverbrauch 126.5 Cal., die andere geht in die normale Bindung über: Energiegewinn $137.5 - 126.5 = 11$ Cal., mithin Gesamtverbrauch 115.5 Cal. Beim Trimethylen: Verbrauch 127, Gewinn $2 \times (137.5 - 127) = 21$, Gesamtverbrauch 106, d. i. 9.5 Cal weniger als beim Propylen, in Übereinstimmung mit den 9.4 Cal., die Berthelot für die Reaktionswärme der zweiten Reaktion mehr gefunden hat.

144. R. Stoermer und Karl Sandow: Über die Siedepunkte stereoisomerer Zimtsäureester.

[Mitteilung aus der Organ. Abteil. des Chem. Inst. der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 4. Mai 1920.)

Vor drei Jahren haben Stoermer, Grimm und Laage¹⁾ gezeigt, daß die Siedepunkte der Ester stereoisomerer Zimtsäuren eine bestimmte Gesetzmäßigkeit aufweisen, insofern, als die Ester der *cis*-Formen einen 12–15° tiefer liegenden Siedepunkt besitzen, als die der entsprechenden *trans*-Säuren, selbst in den Fällen, wo der Schmelzpunkt der freien *cis*-Form einmal höher lag, als der der zugehörigen *trans*-Form. Da das Material zur Untersuchung der letztgenannten Fälle noch recht dürftig war, so haben wir uns die Aufgabe gestellt, nach solchen höher schmelzenden *allo*-Säuren zu suchen, um an ihnen die aufgefundenen Gesetzmäßigkeit weiter zu erhärten. Den Weg dazu wies die damals gemachte Beobachtung, daß die *allo*- β -Methyl-zimtsäure und die *allo*-*o*-Methoxy- β -methyl-zimtsäure fast 30° höher schmolz, als die entsprechende stabile Form, und wir hofften, bei anders substituierten Alkyläther- β -methyl-cumarinsäuren ähnliche Verhältnisse wiederzufinden. Dies ist wirklich der Fall; die labilen β -methylierten Äthyl-, Propyl- und Butyläther-cumarinsäuren haben alle einen höheren Schmelzpunkt, als die entsprechenden stabilen Cumarinsäuren, und die zugehörigen Ester folgen ebenso ohne Ausnahme der beobachteten Gesetzmäßigkeit. Man hat also tatsächlich in dem Siedepunkt stereoisomerer Zimtsäureester ein Kriterium dafür, ob die zugehörige freie Säure der *allo*-Reihe angehört oder nicht. Was für die bisher ausschließlich untersuchten Methylester gilt, trifft zweifelsohne auch für andere Ester zu; wir haben aber nur in einem Falle dies festgestellt, nämlich bei den

¹⁾ B. 50, 959 [1917].